

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA

Departamento de Química Aplicada



PROCESADO DE COMBUSTIBLES EN
MICRORREACTORES PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂

Estudio mediante dinámica de fluidos computacional (CFD)

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Irantzu Uriz Doray

Pamplona-Iruñea, 2014

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer al Departamento de Innovación, Empresa y Empleo del Gobierno de Navarra, al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación aportada.

Asimismo, quiero expresar mi agradecimiento a la Universidad Pública de Navarra y especialmente al Departamento de Química Aplicada por permitirme trabajar en sus instalaciones y hacerme un huequillo en la salita de becarios. Especialmente agradezco a Jesús Razkin el haberme dado la oportunidad de trabajar junto a él dando mis primeros pinitos en la docencia en prácticas de laboratorio, y también a Pedro Diéguez por su habilidad en enseñarme a mallar geometrías como si fuera una cosa sencilla.

Gracias también al grupo del Profesor José Antonio Odriozola de la Universidad de Sevilla, al grupo del profesor Mario Montes de la Universidad de San Sebastián por facilitarme los modelos cinéticos que han hecho posible este trabajo. En especial a Oscar y a Oihane por su inmejorable compañía en Lyon. Me gustaría expresar mi gran admiración al profesor Jordi Llorca y agradecer a él y a tod@s l@s compañer@s de trabajo que me encontré en el Institut de Tècniques Energètiques de Barcelona, el haberme hecho sentir como en casa. Una estancia que sin duda ha marcado un antes y un después en mi vida.

Quiero agradecer de corazón a todas las personas que de alguna manera han estado cerca de mí en esta etapa de aprendizaje constante e intenso tanto personal como profesional, y en especial a los que me habéis ayudado a relativizar y disminuir la velocidad de la “centrifuga cerebral” a la que me expongo continuamente. Muy especialmente a:























Luis y Gurutze, por dar todo lo que está en vuestra mano. Y sobre todo por la paciencia y comprensión demostrada en todas esas “charlas de las nuestras” en cada uno de los despachos. Admiro vuestro esfuerzo y dedicación diaria. Os voy a echar de menos como “mis padres de la ciencia”.

Compañeros de salita y alrededores, los que estuvieron, los que están, y los que se quedan, me llevo un poquito de cada uno de vosotros en el corazón. Gracias por todos esos momentazos inolvidables; cafés, juevintxos, bodas, cenas y comidas varias. No os vais a deshacer de mí tan fácilmente...

Mis amigas “las Antonias” y a Aitor, porque aunque sé que admiráis mi trabajo y dedicación, cuando os explico de que va mi tesis y me ponéis cara de póker, me ayudáis a tocar tierra y desconectar.

Por último, una especial dedicación a mi *aita*, mi *ama* y mi *hermaniko*. Gracias por vuestro apoyo incondicional, porque elija el camino que elija siempre estéis ahí. Ojala el tiempo pasara con vosotros como en los “relojes de caramelo”.

ÍNDICE GENERAL

		
		1. INTRODUCCIÓN.....7
		2. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS QUE
		CONSTITUYEN LA TESIS
		DOCTORAL41
		3. RESUMEN DE LOS RESULTADOS.....135
		
		4. CONCLUSIONES.....203
		
		ANEXO.....211
		



Introducción

ÍNDICE

1.1	EL HIDRÓGENO EN EL SISTEMA ENERGÉTICO	11
1.2	TECNOLOGÍAS PARA EL PROCESADO DE COMBUSTIBLES.....	12
1.3	MICRORREACTORES	15
1.4	MODELADO CFD DE MICRORREACTORES	21
1.5	OBJETIVOS	25
1.6	CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE ESTA MEMORIA.....	26
1.7	BIBLIOGRAFÍA	32

1.1 EL HIDRÓGENO EN EL SISTEMA ENERGÉTICO

El actual sistema energético depende fuertemente del petróleo, del cual se obtienen los combustibles empleados en el sector del transporte así como una gran variedad de productos producidos por la industria petroquímica como son los plásticos, disolventes, etc. El creciente consumo de combustibles fósiles está originando serios problemas medioambientales y de seguridad energética a escala global. Sin lugar a dudas, el cambio climático asociado al calentamiento global producido por las emisiones de gases de efecto invernadero, en especial CO₂, es el problema medioambiental de mayor envergadura al que se enfrenta nuestra sociedad [1].

Ante esta situación tan preocupante, en los últimos años se está promoviendo la búsqueda de métodos alternativos para la producción de la energía de manera sostenible y descentralizada. Para ello, hoy en día, la inversión de capital en modernizar los procesos por medio de su intensificación, aumento de la seguridad, eficiencia y calidad es ya una realidad tanto en la industria química, como en el sector del transporte. Las fuentes renovables de energía tales como la solar fotovoltaica y térmica, la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la biomasa, y la mareomotriz deben ganar protagonismo en el sistema energético, lo que requiere de decididas medidas políticas y de la cooperación internacional.

En este contexto, la tecnología de las pilas de combustible y el procesado de combustibles fósiles y renovables puede jugar un papel crucial en la futura generación de energía sostenible y distribuida para aplicaciones móviles, portátiles y estacionarias. En concreto, el empleo del hidrógeno en las pilas de combustible proporciona ventajas significativas en términos de eficiencia e impacto medioambiental, disminuyendo la emisión de contaminantes a la atmósfera, ya que a diferencia de los motores de combustión interna convencionales, la eficiencia de las pilas de combustible está menos limitada termodinámicamente [2]. Poco a poco la eficiencia y la densidad de potencia de pilas de combustible están incrementando, mientras que su coste decrece, lo que las convierte en una tecnología cada vez más atractiva.

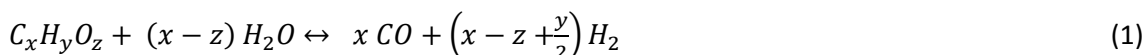
Sin embargo, considerando la actual falta de infraestructura para la distribución de hidrógeno, el desarrollo de las pilas de combustible está ligado a superar importantes desafíos como el almacenamiento del combustible así como la seguridad de su gestión integral. Una alternativa es su producción *in situ* a partir del procesado de combustibles logísticamente más viables [3]. Los combustibles convencionales (gasolina, diésel, gas natural, etc.) presentan una considerablemente mayor densidad de energía por unidad de volumen, lo que hace que la producción de hidrógeno *in situ* sea una opción interesante [4]. Esta estrategia permite la utilización de la infraestructura de combustible actual lo que reduce enormemente los costes, posibilitando una eventual transición desde la economía actual basada en los combustibles fósiles a la conocida como “economía del hidrógeno” [5].

En este contexto, la investigación y el desarrollo de sistemas de reformado a bordo o *in situ* para las pilas de combustible ha adquirido gran importancia. Se trata de una opción muy interesante para aplicaciones que cuentan con limitaciones de espacio, especialmente para unidades de energía auxiliar o APU (*Auxiliary Power Units*, en inglés), y para sistemas compactos en aplicaciones estacionarias como la producción combinada de calor y electricidad.

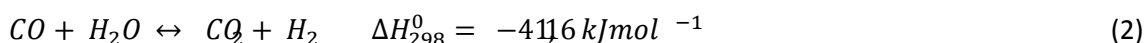
1.2 TECNOLOGÍAS PARA EL PROCESADO DE COMBUSTIBLES

El procesado del metano, hidrocarburos, alcoholes u otros compuestos apropiados para obtener un producto gaseoso rico en hidrógeno se suele denominar de forma genérica como reformado. No obstante, en primera instancia, el producto obtenido es una mezcla rica en H_2 y CO denominada gas de síntesis. Por lo general, la primera etapa del proceso consiste en la transformación termo-química del combustible en un reformador o reactor de reformado. Las vías de conversión más comúnmente empleadas son el reformado con vapor de agua, la oxidación parcial y el reformado autotérmico [6]. La oxidación parcial y el reformado autotérmico, a diferencia del reformado con vapor de agua, no requieren de una fuente de calor

externa, pero requieren de una unidad externa de producción de oxígeno costosa y compleja. Si se emplea aire como fuente de oxígeno, el hidrógeno producido está diluido en nitrógeno, lo cual disminuye la eficiencia de la pila de combustible. Generalmente, el reformado con vapor de agua es el proceso elegido para la producción de hidrógeno [6,7]. La reacción de reformado con vapor de agua se describe mediante la siguiente fórmula general:



La reacción es endotérmica (206,15 kJ en el caso del metano) y por lo tanto requiere de un suministro de calefacción. Además del hidrógeno y el monóxido de carbono, el reformado normalmente contiene cantidades significativas de vapor de agua no convertido, algo de combustible sin convertir y dióxido de carbono, este último formado mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua o WGS (del inglés, *Water-Gas Shift*):



Dependiendo de la ruta de conversión escogida, el reformado contiene cantidades variables de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, eventualmente nitrógeno (si se usa aire o aire enriquecido con oxígeno en la oxidación parcial o reformado autotérmico), además del combustible no convertido y otros posibles productos intermedios como pueden ser el acetaldehído o el etileno en el caso del etanol, formados mediante otras reacciones competitivas como la deshidrogenación o la deshidratación. La relación H_2/CO del reformado depende de la composición de la alimentación, en especial la relación de vapor de agua a carbono (S/C), así como de las condiciones de reacción y de las características del catalizador.

La elección del combustible a reformar depende de varios factores; su disponibilidad en el ámbito de aplicación, la infraestructura existente, y/o el coste de la producción y su impacto medioambiental. El metanol, etanol, y el gas natural son fuentes de hidrógeno para las pilas de combustible que ya se han considerado. Los destilados del petróleo, o de la pirolisis de biomasa, el carbón, biomasa sólida e incluso el biogás proveniente de vertederos y plantas de tratamiento

de aguas residuales también pueden ser procesados para la producción de hidrógeno. Para aplicaciones estacionarias, el gas natural es el combustible generalmente más conveniente dada su buena disponibilidad. Sin embargo, para aplicaciones portátiles, los combustibles líquidos tales como gasolina, metanol o etanol son mejores candidatos debido a su mayor densidad energética y facilidad de almacenamiento.

Las etapas posteriores al reformador están enfocadas a la modificación de su composición ya sea para ajustar la relación H_2/CO o reducir el contenido de CO , CO_2 , N_2 , etc. Para aplicaciones en pilas de combustible en las que se requiere H_2 de alta pureza, la presencia de CO es especialmente problemática. La concentración de este gas se reduce en varias etapas, que consisten generalmente en uno o dos reactores de WGS y un reactor de oxidación preferencial de CO (CO -PrOx, del inglés, *CO Preferential Oxidation*) o de metanación selectiva (CO -SMET, del inglés, *CO Selective Methanation*). Aunque con el reactor de CO -PrOx aumenta la complejidad del sistema (se requiere una unidad de aporte de oxígeno), es más selectivo que CO -SMET y la reacción transcurre a una temperatura más baja [8]. También se puede llevar a cabo la separación del CO mediante la utilización de membranas [9].

La corriente gaseosa purificada se alimenta a una pila de combustible con el fin de generar electricidad. El gas de salida del ánodo de la pila aún contiene del orden de un 5% de H_2 , por lo que su combustión se puede integrar en el sistema para sustentar la reacción de reformado fuertemente endotérmica. El calor de combustión de la corriente de salida de la pila, también se podría utilizar para vaporizar el combustible líquido que se va a reformar en el caso de los alcoholes y ciertos hidrocarburos. Simultáneamente, el agua condensada proveniente del cátodo de la pila se puede reutilizar como alimentación del sistema.

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, que generalmente se pueden clasificar en dos grandes grupos, las de alta y las de baja temperatura. Las de alta temperatura, como las de electrolito de óxido sólido, SOFC o las de carbonato-alcalino fundido, MCFC, son de gran interés en aplicaciones de generación de electricidad estacionaria. Las de baja temperatura, en concreto

las de membrana polimérica de intercambio de protones, PEMFC (del inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), se han propuesto como sustituto de los motores de combustión convencionales para el transporte y también en sistemas híbridos junto con baterías [10].

Ya que existe una notable variedad de combustibles de interés, y como a su vez existe una amplia variedad de tipos de pilas de combustible con diferentes requisitos respecto al tipo y pureza del combustible, se están desarrollando nuevos conceptos de procesado de combustibles, dependiendo de no solamente del combustible primario y del tipo de pila, sino también del campo de aplicación y de las condiciones de operación [11].

1.3 MICRORREACTORES

Los procesos catalíticos son clave para la transformación de muy diversas materias primas y productos químicos de base en productos útiles de manera eficiente y económica. Para poder aprovechar los beneficios que supone el empleo de catalizadores, el reactor químico debe estar diseñado y operar de manera óptima. En el caso de los reactores catalíticos, las limitaciones al transporte de materia y energía juegan un papel fundamental, al igual que la distribución de tiempos de residencia [12]. Los reactores catalíticos de lecho fijo son los reactores químicos más comunes, pero tienen ciertas desventajas como la elevada caída de presión, problemas de distribución de flujo, así como la presencia de limitaciones al transporte de materia y energía en el lecho que pueden dar lugar a puntos calientes o fríos [13].

Para paliar algunos de estos problemas se ha propuesto el uso de catalizadores estructurados, donde el catalizador forma una película delgada que recubre las paredes de los canales o poros de una estructura, lo que permite un mayor caudal de fluido con una caída de presión muy inferior a la que se produce en los reactores de lecho fijo. Los catalizadores estructurados se pueden presentar de muy diversas formas: monolitos metálicos o cerámicos con celdas (canales) de formas variadas, telas, fieltros, mallas, espumas, etc.

Más aún, los sistemas de reacción química microestructurados, llamados microrreactores, ofrecen ciertas ventajas dada su pequeña dimensión. Estos dispositivos se caracterizan debido a que típicamente presentan alguna dimensión característica por debajo de 1 mm [14]. Son dispositivos multifuncionales ya que combinan reacción química, intercambio de calor eficiente y separación de fases.

En la Figura 1 se ilustran a modo de ejemplo dos reactores de microcanales: el primero (Figura 1A) es un microrreactor de cordierita [15] con microcanales de 1 mm de lado; el segundo (Figura 1B) es metálico y presenta microcanales de 0,7 mm de lado en un arreglo de flujo cruzado de manera que se pueden integrar térmicamente dos reacciones, una endotérmica como por ejemplo el reformado de un combustible y otra exotérmica, como una combustión [16]. La matriz sólida actúa como soporte estructural y elemento transmisor de calor entre ambas reacciones. En ambos casos las imágenes se acompañan de modelos físicos CFD simplificados.

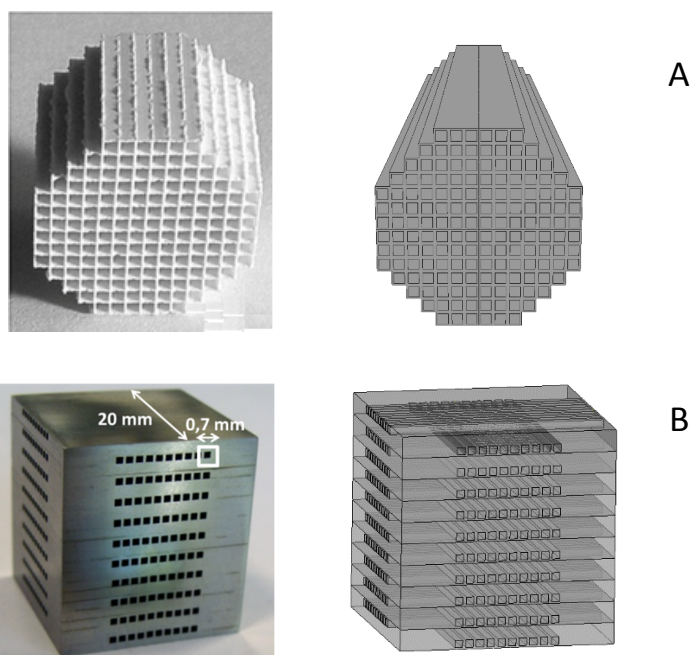


Figura 1. (A) Fotografía de un monolito de cordierita y su modelo geométrico en CFD. (B) Fotografía de un microrreactor de acero 100 x 100 microcanales y representación de un modelo simplificado.

Una de las principales propiedades de los microrreactores es su elevada relación superficie/volumen, que puede alcanzar entre 10.000 y 50.000 m²/m³, dos órdenes de magnitud mayor que la de un equipo convencional. Como resultado se reduce el volumen de todo el sistema 10 veces o más, comparado con los equipos convencionales. A modo de ejemplo, Delsman *et al.* [17] en un estudio en el que comparan un reactor de lecho fijo convencional y un microrreactor para el procesamiento de metanol para una aplicación portátil, concluyen que los microrreactores superan a los diseños de equipos convencionales en aplicaciones a pequeña escala, dando lugar a pesos y volúmenes del reactor menores.

Debido a las características geométricas de los microrreactores, estos operan en condiciones de flujo laminar. Una vez que se desarrolla el flujo, los números adimensionales de *Nusselt* (Nu) y *Sherwood* (Sh) son prácticamente constantes. Teniendo en cuenta que Nu y Sh representan la relación entre el coeficiente de transporte por convección y por conducción (α) o difusión (D) para el caso de calor y masa, respectivamente, se encuentra que estos coeficientes de transporte, h y k , son inversamente proporcionales a la dimensión característica (L):

$$Nu = h \cdot L / \alpha \rightarrow h \propto 1/L \quad (3)$$

$$Sh = k \cdot L / D \rightarrow k \propto 1/L \quad (4)$$

De esta manera, con dimensiones características menores que 1 mm es posible alcanzar coeficientes de transmisión de calor de hasta 10-25 kW/(m²·K), que son un orden de magnitud superior al alcanzado en equipos convencionales. El grupo de Velocys [18,19] ha demostrado que se pueden obtener velocidades de transferencia de calor muy altas, de hasta 65 W/m³, muy por encima de los valores de un equipo convencional, mediante el desarrollo de la tecnología del reformado de metano en microrreactores.

Esto unido a la baja capacidad térmica del microrreactor debido a su masa reducida hace posible trabajar de forma prácticamente isoterma aún con reacciones fuertemente exotérmicas y endotérmicas. Un buen control de la temperatura, sin puntos calientes ni problemas de

extinción de la reacción, permite alcanzar selectividades y rendimientos más elevados a los productos de interés, y a su vez se maximiza la vida y actividad del catalizador.

Asimismo, la integración térmica es más fácil de implementar en los microrreactores, aumentando la eficiencia energética con respecto a equipos y procesos convencionales [20]. La transferencia de calor es muy rápida a través de las paredes (generalmente metálicas) que separan las cámaras donde las reacciones se llevan a cabo. En la mayoría de los casos el catalizador se deposita sobre las paredes internas de microconductos o microcanales con sección cuadrada, rectangular o semiesférica. Por lo tanto, el calor es fácilmente disponible en el punto donde se necesita mediante microdispositivos de pared catalítica integrados. Por ejemplo, Ouyang y Besser [21] comparan el comportamiento de un microrreactor de pared catalítica con un mini-reactor de lecho fijo para un catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La principal diferencia entre los dos tipos de reactores es el desarrollo de los gradientes térmicos a través del reactor. En el rango de temperaturas estudiado, apenas se observan gradientes de temperatura en el microrreactor, mientras que en el mini-reactor de lecho fijo se observan gradientes térmicos considerables tanto en la dirección radial como axial. Srinivas *et al.* [22] llegaron a una conclusión similar en cuanto a las resistencias al transporte de materia. De acuerdo con estos autores, las limitaciones a la transferencia de materia surgen por difusión interna a través del recubrimiento catalítico. Esta resistencia se minimiza utilizando capas de catalizador muy finas.

Desde el punto de vista de la transferencia de materia, los elevados coeficientes de transporte y las cortas distancias para la difusión permiten obtener factores de eficacia próximos a 1 al emplear catalizadores porosos, tiempos de mezcla por debajo de 1 s (y en ocasiones del orden de los milisegundos), así como una estrecha distribución de tiempos de residencia [23-25]. Es decir, la reducción del tamaño del reactor no implica sacrificar la capacidad de producción; más bien al contrario, es posible trabajar con tiempos de contacto muy pequeños (elevadas velocidades espaciales). Además el tiempo de residencia se puede ajustar de forma precisa lo que permite obtener altas selectividades a productos de reacción intermedios.

En los reactores convencionales la escala de tiempo que caracteriza a los procesos físicos puede situarse entre 10^{-3} y 10 s, de manera que sólo las reacciones muy lentas con tiempos característicos mayores que 10 s se encuentran en régimen cinético. Para reacciones muy rápidas el sistema está totalmente controlado por las velocidades de transporte de materia y calor, resultando que el rendimiento y selectividad son muy inferiores a los que se pueden obtener en régimen cinético. En los microrreactores, los tiempos característicos para la transferencia de materia son unos dos órdenes de magnitud menores que en los reactores convencionales por lo que es posible llevar a cabo reacciones muy rápidas en régimen cinético obteniendo elevadas conversiones y rendimientos [12,14,19]. Esto supone una gran ventaja al poder aprovechar todo el potencial que ofrece la actividad intrínseca de los catalizadores.

Por otro lado, la elevada relación superficie/volumen y el reducido tamaño de la dimensión característica dificultan que se produzcan explosiones, así como la propagación de llamas, lo que contribuye a una mayor seguridad de la operación. Por ejemplo, Janicke *et al.* [26] llevaron a cabo sin problemas la combustión catalítica de H_2 con O_2 en mezclas al 50 % vol., que es una mezcla potencialmente explosiva. Los microrreactores abren la posibilidad de trabajar en unas condiciones y obtener unos productos que no es posible considerar en equipos convencionales para no comprometer la seguridad de la operación.

El menor tamaño de los microrreactores permite descentralizar la producción, acercándola bien al punto de consumo de los productos o al de obtención de los materiales de partida. Por lo tanto, la miniaturización conduce a dispositivos que resultan adecuados para aplicaciones móviles o portátiles. De esta manera se reducen las necesidades de transporte y almacenamiento de materiales, lo que siempre representa una ventaja, especialmente si las sustancias presentan dificultades para su manejo.

Como resultado, los reactores de microcanales muestran una serie de beneficios tales como:

- una transferencia más rápida de los resultados de la investigación a la producción,
- una puesta en marcha de la producción más rápida a un menor costo,

- aumento de escala menos complicado,
- tamaño de planta más pequeña,
- costes de materiales, transporte y energía más bajos,
- una mayor flexibilidad a las demandas del mercado.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que si los costes de producción están relacionados con la economía de escala, el uso de reactores de microcanales implicará costos adicionales a los procesos convencionales, como los costos más altos debido a micromecanizado, claramente más altos que los de los equipos convencionales. Por lo tanto, el uso de reactores de microcanales se justifica sólo en aquellos casos en que aporta mejoras claras para compensar los aumentos inevitables de coste de fabricación.

El potencial de intensificación de proceso que ofrecen los reactores microestructurados ha llamado la atención en el campo de la tecnología de la energía, donde se requieren soluciones compactas y descentralizadas [27]. A pesar de que la tecnología de microproceso, evidentemente, ha adquirido un impulso considerable en el sector industrial, así como en los departamentos académicos de investigación y desarrollo durante la última década, sólo se conocen un número limitado de aplicaciones industriales hasta el momento, debido a que:

- las nuevas soluciones de tecnología de microprocesos tienen que competir con las plantas convencionales ya existentes y amortizadas.
- Los catalizadores en sistemas de pequeño volumen deben ser más robustos frente a la exposición al aire y la humedad en comparación con catalizadores diseñados para la industria convencional de mucha mayor escala.

1.4 MODELADO CFD DE MICRORREACTORES

La dinámica de fluidos computacional (CFD, del inglés *Computational Fluid Dynamics*) es una herramienta informática de modelado y simulación que permite estudiar sistemas físicos en hasta tres dimensiones (3D) ya sea en estado estacionario o transitorio. Mediante esta herramienta se pueden predecir los campos de velocidad y presión, así como perfiles de temperatura y concentración de especies en sistemas físicos con o sin transformaciones químicas. En la actualidad, esta disciplina se encuentra muy desarrollada tanto en los aspectos prácticos como a nivel académico habiéndose publicado excelentes textos sobre la materia [28-42]

Los primeros programas informáticos de CFD se desarrollaron en los años 60 pero su capacidad estaba muy limitada por la de los ordenadores disponibles en aquella época. El primer código comercial apareció en la década de los 80 y desde entonces se ha producido un desarrollo espectacular paralelo al de la capacidad de cálculo de los equipos informáticos. Desde un primer momento, industrias de tecnología puntera como la aeroespacial, de energía nuclear y de la automoción han hecho uso de estas herramientas de las que obtuvieron y siguen obteniendo grandes beneficios para sus diseños debido a los complejos problemas físicos a los que han de enfrentarse. En la actualidad, se puede considerar la CFD como una herramienta de diseño de carácter general en cualquier ámbito de la ingeniería y para las más diversas aplicaciones: ingeniería biomecánica y médica, energía convencional y renovables, ingeniería medioambiental y civil, arquitectura, meteorología, oceanografía, etc.

Por lo que se refiere a los procesos químicos, cada vez es más frecuente la aplicación de códigos de CFD al diseño de los equipos, con una especial contribución a la etapa de escalado ya que esta herramienta permite simular el comportamiento del sistema en condiciones que resulta prácticamente imposible reproducir a escala piloto [43,44]. Así, empieza a ser habitual el empleo de CFD para el análisis y diseño de operaciones de ingeniería química como ciclones, sistemas de secado, cámaras de combustión, manejo de sólidos, intercambiadores de calor, redes de

tuberías, etc. También de reactores de tipo tanque agitado, de lechos fijos, fluidizados y transportados, entre otros. Fox [45] realizó una revisión muy completa sobre los modelos de CFD para el análisis y diseño de reactores químicos.

En los últimos años, han crecido de forma importante los estudios dedicados al modelado mediante CFD de microrreactores. Esto es debido en gran parte al interés suscitado por esta nueva tecnología para reformadores de combustibles tales como el metano [46-50] y el metanol [51-58] principalmente, pero también etanol, gasolina, diésel, gas licuado de petróleo, etc. También destacan estudios para unidades de oxidación preferencial de CO [59-62].

Una característica muy importante en microrreactores es que el régimen de flujo en microcanales con diámetros entre 10 y 500 μm es típicamente laminar y se caracteriza por un perfil de velocidades parabólico. Este hecho simplifica notablemente el desarrollo del modelo matemático y reduce los requisitos de potencia de cálculo. En régimen laminar, el transporte de masa hasta y desde las paredes catalíticas está limitado por la difusión molecular, tal como se esquematiza en la Figura 2.

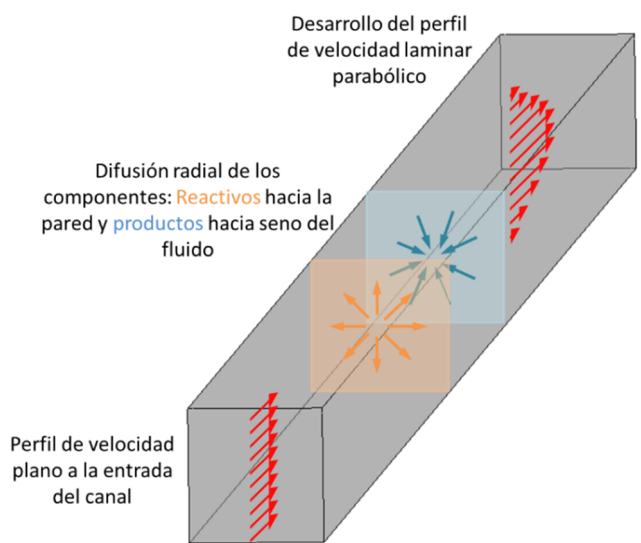


Figura 2. Desarrollo del perfil laminar en un canal de sección cuadrada y representación de la difusión radial de los componentes de reacción.

La difusión radial favorece la mezcla, mientras que la difusión en la dirección axial intensifica el perfil de velocidad parabólico ensanchando la distribución de tiempos de residencia, lo que afecta generalmente de forma negativa al rendimiento del reactor.

El modelado en CFD se puede realizar teniendo en cuenta varias simplificaciones y consideraciones a la hora de obtener resultados que reflejen de manera más o menos cercana la realidad. En la bibliografía existen modelados en 1D, 2D incluso en 3D. Hay que tener en cuenta que en caso de los microcanales, ya que el tamaño del canal es pequeño y por tanto las limitaciones difusionales no suelen ser serias, un modelo simplificado 1D puede dar valores cercanos a los reales de manera rápida. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este modelo no considera los cambios de variables en la dirección radial o transversal, que a medida que aumenta el tamaño del canal pueden llegar a ser importantes. Por ello, en la última década se los estudios llevados a cabo con modelos 2D y 3D han ganado protagonismo.

Los análisis de sensibilidad paramétrica mediante simulaciones CFD [63-65] ponen de manifiesto la eficacia de la tecnología de microrreactores para la intensificación de procesos en la producción de hidrógeno y gas de síntesis a partir del reformado de combustibles. Además, demuestra que la simulación mediante CFD es una herramienta muy potente para optimizar las condiciones de reacción, especialmente la temperatura, con el fin de maximizar el rendimiento a hidrógeno.

Cabe destacar que las temperaturas dentro de los microrreactores suelen ser muy uniformes, y hacen posible una operación prácticamente isotérmica a pesar de los intensos efectos térmicos asociados a las reacciones químicas implicadas. Las resistencias de la pared del canal y de los medios refrigerantes o calefactores son típicamente pequeños comparado con la resistencia a través de la capa de catalizador [64,65]. Sin embargo, se requiere de un ajuste cuidadoso de la relación de caudales de reformado y combustible y una selección apropiada de las temperaturas de entrada y la disposición de flujos (en paralelo, contracorriente, y flujo cruzado); CFD es muy útil en este sentido. Los primeros modelos matemáticos unidimensionales, a pesar de su

sencillez fueron capaces de demostrar la importancia de establecer un solapamiento óptimo entre las zonas de reacción exotérmica y endotérmica para el control de la temperatura de reacción [66].

En la mayoría de los trabajos publicados, los microrreactores han sido considerados sistemas adiabáticos. Aunque todavía son muy escasos, existen varios trabajos que destacan la influencia crítica de las pérdidas de calor en el comportamiento de los microrreactores [53,67-78]. Los resultados obtenidos revelan que es necesario un modelo 3D, ya que un modelo 2D, aunque requiere mucho menos tiempo de cálculo, no describe las pérdidas del sistema en su totalidad, dando de ese modo resultados no realistas. Por otra parte, Holladay *et al.* [69,70] encontraron que para un microrreformador de 100 mW_{el} la eficiencia era solamente del 4,5 % debido a las pérdidas de calor. Shah y Besser [71,72] encontraron que para un microrreactor de silicio, las pérdidas de calor suponen hasta un 75% de la energía total que requiere el sistema. De acuerdo con estos autores las pérdidas están dominadas principalmente por convección natural y son significativamente mayores que las predicciones llevadas a cabo utilizando correlaciones válidas a escala convencional. En especial juegan un importante papel las pérdidas por conducción a través de conexiones y tuberías.

Por todo ello, se puede afirmar que el modelado de microrreactores catalíticos mediante CFD ofrece muchas ventajas: facilita la comprensión del comportamiento de estos equipos, favorece las tareas de dimensionado del reactor, permite la determinación de las condiciones de operación más adecuadas y ayuda a predecir la respuesta del sistema frente a perturbaciones de estas condiciones. En cualquier caso, es muy importante tener en cuenta que esta herramienta no se puede considerar en ningún caso como sustituta de la experimentación. Los mejores resultados se obtienen cuando los estudios de CFD se complementan con un buen programa de experimentos.

1.5 OBJETIVOS

El principal objetivo que se plantea en esta memoria de tesis doctoral es el desarrollo de modelos CFD que permitan analizar los fenómenos que gobiernan el funcionamiento de reactores de microcanales de pared catalítica en las reacciones en fase gaseosa implicadas en los procesos de obtención de hidrógeno y gas de síntesis mediante reformado de metano y alcoholes.

Los modelos CFD deben ser lo más representativos posible del comportamiento de estos microrreactores, para que así puedan ser útiles de cara a la mejora del diseño de estos dispositivos y en la exploración de su comportamiento bajo diferentes condiciones de operación.

Junto con este objetivo global se plantean una serie de objetivos parciales:

- Implementación en los códigos CFD de las ecuaciones cinéticas de las distintas reacciones objeto de estudio.
- Estudio del efecto de la dimensión característica de los microcanales y estudio paramétrico de los diferentes procesos.
- Estudio hidrodinámico del comportamiento de los sistemas de distribución del fluido en los microcanales.
- Integración térmica de procesos en los microrreactores.
- Análisis de la influencia de las pérdidas de calor.

1.6 CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE ESTA MEMORIA

Esta memoria de tesis se presenta de acuerdo a la normativa de doctorado de la Universidad Pública de Navarra (RES. 803/2012, 8 de mayo) que permite la presentación de la tesis en un formato consistente en un compendio de artículos.

La investigación que se ha llevado a cabo durante este periodo de tesis doctoral ha dado lugar por el momento a 6 publicaciones científicas que se desglosan en 5 artículos [79-83] en revistas indexadas en el JCR-Sci (*Journal Citation Report, Science Edition*) y un capítulo de libro [84]. Los artículos se encuentran publicados en revistas situadas en el primer cuartil dentro de la categoría de Ingeniería Química y, en su conjunto, han recibido 43 citas (Web of Science, Thomson Reuters) hasta el momento en que se ha redactado esta memoria.

Mi contribución a estos trabajos ha consistido en la elaboración de los modelos CFD de los microrreactores así como el estudio mediante simulación de la influencia de las condiciones de operación y de la dimensión característica en su comportamiento (análisis y discusión de resultados). Para elaborar estos modelos, ha sido necesario construir las geometrías de los modelos y discretizarlas. Así mismo, seleccionar los métodos de cálculo numérico, incluyendo la implementación de las ecuaciones cinéticas de las reacciones implicadas. Los resultados de las simulaciones se han comparado, cuando ha sido posible, con resultados experimentales de colegas de otros grupos de investigación con los que se mantienen colaboraciones, o bien con resultados publicados en la literatura. En cuanto al trabajo realizado en la elaboración del capítulo de libro, mi trabajo ha consistido en la realización de la revisión bibliográfica.

En el capítulo 2 se recoge una reproducción de estos artículos con indicios de su calidad. En el capítulo 3 se presentará un resumen de los resultados más sobresalientes alcanzados. En el capítulo 4 se recogen las conclusiones del estudio. Finalmente, en el Anexo se recopilan algunos detalles de los modelos CFD desarrollados.

A continuación, se presenta una breve descripción de los artículos publicados.

- 1) ***“Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels”***, I. Uriz, G. Arzamendi, E. López, J. Llorca, L.M. Gandía, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 603-609 [79].

Este artículo recoge la influencia de los principales parámetros de operación en el comportamiento de un microrreactor para el reformado de etanol con vapor de agua empleando un catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$.

De manera ideal, por cada molécula de etanol que reacciona con 3 de agua se pueden producir hasta 6 moléculas de H_2 . Sin embargo, pueden ocurrir reacciones indeseables que conducen a la formación de otros productos como el acetaldehído, etileno, acetona, CO , CH_4 o coque. Para poder obtener altos rendimientos a hidrógeno y minimizar la producción de productos secundarios, se requieren altas temperaturas de reacción, entre 400 y 700°C, altas relaciones molares de agua/etanol en la alimentación (6 o más) y un catalizador adecuado.

Este estudio ha sido, hasta donde conocemos, el primer trabajo publicado sobre la simulación mediante CFD del reformado de etanol en reactores de microcanales. Las expresiones cinéticas implementados en los códigos CFD fueron proporcionadas por el grupo de investigación del profesor Jordi Llorca de la Universidad Politécnica de Cataluña, con el que se mantuvo una colaboración sobre el proceso de reformado de etanol. La reacción de reformado de etanol con vapor de agua se llevó a cabo experimentalmente en un micromonolito de silicio compuesto por tres reactores en serie con $8 \cdot 10^6$ canales circulares de 3 μm de diámetro. Las paredes de los canales fueron funcionalizadas con una capa de catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ [85-87].

Se hizo especial hincapié en los efectos térmicos asociados a las reacciones involucradas. Por un lado, el reformado de etanol es más eficiente a medida que aumenta la temperatura pero la selectividad de hidrógeno puede disminuir por la reacción de descomposición del etanol que está aún más favorecida al elevar la temperatura. Por otro lado, el uso de

microrreactores con una dimensión característica suficientemente pequeña, dada su alta relación superficie/volumen, favorece el control de la temperatura, y de esta manera se aseguran altos rendimientos a hidrógeno.

Posteriormente ya se han publicado varios trabajos sobre este proceso [88,89].

- 2) ***“A CFD study on the effect of the characteristic dimensión of catalytic Wall microreactors”***, G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M. Diéguez, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, *AIChE Journal*, 58 (2012) 2785-2797 [80].

Este trabajo se desarrolló sobre la base de un estudio previo del grupo de investigación sobre el reformado de metano con vapor de agua en microrreactores [90]. En este caso nos centramos en el estudio de la influencia de la geometría del microcanal así como su dimensión característica, para así estudiar las limitaciones de transporte desde la superficie del microcanal al seno del fluido. Este fue un aspecto novedoso en el momento de la publicación ya que pocos trabajos previos prestaban atención a esta cuestión de manera detallada. Se incluyó también el estudio de los perfiles de temperatura de los diferentes dispositivos.

- 3) ***“CFD analysis of the effect of the flow distribution and heat losses on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors”***, I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, L.M. Gandía, *Chemical Engineering Journal*, 238 (2014) 37-44 [81].

En este artículo se recoge el estudio de la influencia de las pérdidas de calor de un microrreactor de 100 x 100 microcanales de pared catalítica para la reacción de reformado de metanol con vapor de agua. Además, también se estudia el efecto de la geometría de la precámara de acceso al bloque de microcanales en la distribución de flujo. El estudio se realiza considerando la reacción química que tiene lugar en el proceso.

La distribución de flujo afecta directamente en el escalado del microrreactor, ya que para alcanzar altas producciones, los módulos de microcanales se apilan y se replican. Una mala distribución de flujos amplía la distribución de tiempos de residencia, siendo menos eficaz y más probable la aparición de puntos calientes o la extinción de la reacción [55-57,91-95]. Teniendo en cuenta esta información, se valoró la geometría de una precámara, a través de un parámetro característico conocido como ángulo de expansión.

Recientemente Rebrov *et al.* [96] han elaborado una revisión sobre los resultados publicados en la literatura sobre la distribución de flujos en reactores microestructurados. Se resalta la importancia de los efectos de escala en los microcanales y se presentan las estrategias desarrolladas para lograr la homogeneidad del flujo.

El modelo cinético del reformado de metanol sobre un catalizador de Pd/ZnO utilizado en este trabajo ha sido desarrollado a partir del análisis de los datos experimentales obtenidos en un microrreactor como el que se muestra en el Figura 3. Consiste en un bloque de acero Fecralloy diseñado para integrar térmicamente en arreglo cruzado el reformado de metanol y un proceso exotérmico como la combustión de metanol o del rechazo anódico de una PEMFC. Obviamente, la integración también se podría realizar empleando un fluido térmico, como un aceite. Los experimentos fueron realizados por el grupo del profesor Mario Montes (UPV-EHU).



Figura 3. Rector de microcanales utilizado para la investigación de la cinética del reformado de metanol sobre Pd/ZnO.

- 4) ***“Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors studied through kinetic analysis and CFD simulations”***, G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 588-596 [82].

- 5) ***“Preferential oxidation of CO over Au/CuO_x-CeO₂ catalyst in microstructured reactors studied through CFD simulations”***, I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, *Catalysis Today*, 216 (2013) 283-291 [83].

En estos artículos se recogen los resultados de nuestros estudios sobre la influencia de las variables de operación para la reacción de CO-PrOx en reactores de microcanales para tres catalizadores basados en: i) un óxido mixto de Ce y Cu, CeCu; ii) oro sobre un óxido mixto de Ce y Fe, Au/CeFe; iii) oro sobre el óxido mixto de Ce y Cu, Au/CeCu.

La reacción de CO-PrOx se caracteriza por ser fuertemente exotérmica debido a las reacciones de oxidación de CO e H₂; por esta razón, el control de la temperatura es crítico. Como resultado de la combinación de parámetros de operación, actividad y la selectividad del catalizador, se han encontrado estrechos intervalos de temperatura donde el contenido de CO de la corriente de H₂ presenta valores mínimos compatibles con la operación de los electrocatalizadores de una pila de combustible PEMFC de baja temperatura.

El grupo del profesor José Antonio Odriozola, de la Universidad de Sevilla, desarrolló un microrreactor de pared catalítica formado por un bloque resultado de la unión de placas de acero ferrítico, utilizando un proceso de soldadura por *diffusion-bonding* [97]. Los datos catalíticos de la reacción de CO-PrOx obtenidos con este microrreactor han permitido validar con éxito el modelo de CFD desarrollado en esta parte del trabajo.

A nuestro entender, ésta es la primera vez que un modelo de CFD incluyendo las expresiones cinéticas ha sido validado experimentalmente para la predicción de los resultados catalíticos de un microrreactor. Hay un acuerdo aceptable entre los datos experimentales y las

predicciones teóricas teniendo en cuenta que se ha introducido la simplificación de que las limitaciones al transporte de materia y calor en la capa catalítica se han considerado despreciables.

1.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Renewable hydrogen energy: an overview, en: *Renewable Hydrogen Technologies*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Elsevier, Oxford, UK, 2013, pp. 1-17.
- [2] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) 810-853.
- [3] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 31-84.
- [4] A. Qi, B. Peppley, K. Karan, Integrated fuel processors for fuel cell applications, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 3-22.
- [5] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260.
- [6] K. Liu, C. Song, V. Subramani, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, AIChE - John Wiley & Sons, Hoboken, NJ., 2010.
- [7] J. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, *Concepts in Syngas Manufacture*, Imperial College Press, London, 2011.
- [8] S. Ivanova, O.H. Laguna, M.A. Centeno, A. Eleta, M. Montes, J.A. Odriozola, Microprocess Technology for Hydrogen Purification, en: *Renewable Hydrogen Technologies*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Elsevier, Oxford, UK, 2013, pp. 225-243.
- [9] B. Zornoza, C. Casado, A. Navajas, Advances in Hydrogen Separation and Purification with Membrane Technology, en: *Renewable Hydrogen Technologies*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Elsevier, Oxford, UK, 2013, pp. 245-268.
- [10] A.J. Martín, A. Hornés, A. Martínez-Arias, L. Daza, Recent advances in Fuel Cells for transport and stationary applications, en: *Renewable Hydrogen Technologies*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Elsevier, 2013, pp. 361-380.
- [11] T. Kaltschmitt, O. Deutschmann, Fuel processing for fuel cells, *Advances in Chemical Engineering*, 41 (2012) 1-64.
- [12] A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Microstructured catalytic reactors, *Advances in Catalysis*, 53 (2010) 47-122.

- [13] H.F. Rase, *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics*, Butterworths, Stoneham, MA, 1990.
- [14] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Microstructured reactors for catalytic reactions, *Catalysis Today*, 110 (2005) 2-14.
- [15] M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca, Co-Fe-Si aerogel catalytic honeycombs for low temperature ethanol steam reforming, *Catalysts*, 2 (2012) 386-399.
- [16] G. Arzamendi, P.M. Diéguez, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: A CFD simulation study, *Catalysis Today*, 143 (2009) 25-31.
- [17] E.R. Delsman, B.J.P.F. Laarhoven, M.H.J.M. De Croon, G.J. Kramer, J.C. Schouten, Comparison between conventional fixed-bed and microreactor technology for a portable hydrogen production case, *Chemical Engineering Research and Design*, 83 (2005) 1063-1075.
- [18] T. Mazanec, A.L. Tonkovich, S. Perry, S. Fitzgerald, R. Arora, A. Rogers, Y. T, Intensified steam methane reforming in microchannel reactors, *Preprints of Papers-American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*, 51 (2006) 496-500.
- [19] A.L.Y. Tonkovich, S.T. Perry, Y. Wang, D. Qiu, T. LaPlante, W.A. Rogers, Microchannel process technology for compact methane steam reforming, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 4819-4824.
- [20] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, P. Tochon, Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (2008) 2029-2050.
- [21] X. Ouyang, R.S. Besser, Effect of reactor heat transfer limitations on CO preferential oxidation, *Journal of Power Sources*, 141 (2005) 39-46.
- [22] S. Srinivas, A. Dhingra, H. Im, E. Gulari, A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation: performance comparison with a tubular packed-bed, *Applied Catalysis A: General*, 274 (2004) 285-293.
- [23] N. Aoki, S. Hasebe, K. Mae, Mixing in microreactors: effectiveness of lamination segments as a form of feed on product distribution for multiple reactions, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 323-331.
- [24] V. Hessel, H. Löwe, F. Schönfeld, Micromixers - a review on passive and active mixing principles, *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 2479-2501.

- [25] S. Walter, S. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw, Mass transfer limitations in microchannel reactors, *Catalysis Today*, 110 (2005) 15-25.
- [26] M. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schuth, M. Fichtner, K. Schubert, The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 282-293.
- [27] G. Kolb, Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy, *Chemical Engineering and Processing*, 65 (2013) 1-44.
- [28] A. Prosperetti, G. Tryggvason, *Computational Methods for Multiphase Flow*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [29] J.D. Anderson(Jr), *Computational Fluid Dynamics*, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [30] J. Blazek, *Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications.*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [31] A.W. Date, *Introduction to Computational Fluid Dynamics*, Cambridge University Press, New York, 2005.
- [32] E. Madenci, I. Guven, *The Finite Element method and Applications in Engineering Using ANSYS®*, Springer, New York, 2006.
- [33] J.M. Fernández-Oro, *Técnicas numéricas en ingeniería de fluidos: Introducción a la dinámica de fluidos computacional (CFD) por el método de volúmenes finitos*, Reverté, Barcelona, 2012.
- [34] J.H. Ferziger, M. Perić, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer, Berlin, 2002.
- [35] C.A.J. Fletcher, *Computational Techniques for Fluid Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [36] J. Tu, G.H. Yeoh, C. Liu, *Computational Fluid Dynamics. A Practical Approach*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [37] H. Lomax, T.H. Pulliam, D.W. Zingg, *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [38] A.R. Paschedag, *Computational Fluid Dynamics in Ullmann's Modeling and Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

- [39] T. Cebeci, J.P. Shao, F. Kafyeke, E. Laurendeau, *Computational Fluid Dynamics for Engineers*, Springer, Long Beach, CA, 2005.
- [40] J.C. Tannehill, D.A. Anderson, R.H. Pletcher, *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, Taylor & Francis, Philadelphia, PA, 1997.
- [41] H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics*, Pearson Education Ltd, Harlow, UK, 1995.
- [42] S. Moaveni, *Finite Element Analysis. Theory and Application with ANSYS*, Pearson Education International, Upper Saddle River, NJ, 2008.
- [43] A. Bakker, A.H. Haidari, E.M. Marshall, Design reactors via CFD, *Chemical Engineering Progress*, December (2001) 30-39.
- [44] A. Bakker, A.H. Haidari, L.M. Oshinowo, Realize greater benefits from CFD, *Chemical Engineering Progress*, March (2001) 45-53.
- [45] R.O. Fox, CFD models for analysis and design of chemical reactors, *Advances in Chemical Engineering*, 31 (2006) 231-305.
- [46] G.D. Stefanidis, D.G. Vlachos, Millisecond methane steam reforming via process and catalyst intensification, *Chemical Engineering Science*, 31 (2008) 1201-1209.
- [47] G.D. Stefanidis, D.G. Vlachos, High vs. low temperature reforming for hydrogen production via microtechnology, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 4856-4865.
- [48] G.D. Stefanidis, D.G. Vlachos, N.S. Kaisare, M. Maestri, Methane steam reforming at microscales: Operation strategies for variable power output at millisecond contact times, *AIChE Journal*, 55 (2009) 180-191.
- [49] G.D. Stefanidis, D.G. Vlachos, Intensification of steam reforming of natural gas: choosing combustible fuel and reforming catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 398-404.
- [50] M. Irani, A. Alizadehdakhel, A.N. Pour, N. Hoseini, CFD modeling of hydrogen production using steam reforming of methane in monolith reactors: surface or volume-base reaction model? , *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 15602-15610.
- [51] Y. Kawamura, N. Ogura, T. Yamamoto, A. Igarashi, A Miniaturized Methanol Reformer with Si-Based Microreactor for a Small PEMFC, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 1092.

- [52] R.Y. Chein, L.C. Chen, Y.C. Chen, J.N. Chung, Heat Transfer Effects on the Methanol Steam Reforming with Partially Filled Catalyst Layers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5398.
- [53] R.Y. Chein, Y.C. Chen, J.N. Chung, Thermal resistance effect on methanol-steam reforming performance in micro-scale reformers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 250-262.
- [54] C.-Y. Hsueh, H.-S. Chu, W.-M. Yan, Numerical Study on Micro-Reformer Performance and Local Transport Phenomena of the Plate Methanol Steam Micro-Reformer, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 535.
- [55] C.-Y. Hsueh, H.-S. Chu, W.-M. Yan, C.-H. Chen, Transport phenomena and performance of a plate methanol steam micro-reformer with serpentine flow field design, *Applied Energy*, 87 (2010) 3137-3147.
- [56] C.-Y. Hsueh, H.-S. Chu, W.-M. Yan, C.-H. Chen, Numerical study of heat and mass transfer in a plate methanol steam micro reformer with methanol catalytic combustor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6227-6238.
- [57] C.-Y. Hsueh, H.-S. Chu, W.-M. Yan, G.-C. Le, J.-I. Tsai, Three-dimensional analysis of a plate methanol steam microreformer and a methanol catalytic combustor with different flow channel designs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 13575-13586.
- [58] Y. Hao, X. Du, L. Yang, Y. Shen, Y. Yang, Numerical Simulation of Configuration and Catalyst-Layer Effects on Micro-Channel Steam Reforming of Methanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 15611-15621.
- [59] F. Cipiti, L. Pino, A. Vita, M. Lagana, V. Recupero, Model-based investigation of a CO preferential oxidation reactor for polymer electrolyte fuel cell systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4040-4051.
- [60] F. Cipiti, L. Pino, A. Vita, M. Lagana, V. Recupero, Performance of a 5 kWe fuel processor for polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3197-3203.
- [61] F. Cipiti, L. Pino, A. Vita, M. Lagana, V. Recupero, Model-based analysis of reactor geometrical configuration on CO preferential oxidation performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4463-4474.
- [62] F. Cipiti, V. Recupero, Design of a CO preferential oxidation reactor for PEFC systems: A modelling approach, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 128-135.

- [63] X. Zhai, S. Ding, Y. Chang, Y. Jin, Y. Cheng, CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5383-5392.
- [64] J. Yuan, X. Lv, B. Sundén, D. Yue, Analysis of parametric effects on transport phenomena in conjunction with chemical reactions in ducts relevant for methane reformers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3887-3898.
- [65] J. Yuan, F. Ren, B. Sundén, Analysis of chemical-reaction-coupled mass and heat transport phenomena in a methane reformer duct for PEMFCs, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50 (2007) 687-701.
- [66] G. Kolios, J. Frauhammer, G. Eigenberger, Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 1505-1510.
- [67] S. Vaccaro, L. Malangone, P. Ciambelli, Micro-scale catalytic reactor for syngas production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 10924-10933.
- [68] S. Vaccaro, L. Malangone, P. Ciambelli, Modeling of a catalytic micro-reactor coupling endothermic methane reforming and combustion, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8 (2010) A51.
- [69] J.D. Holladay, E.O. Jones, M. Phelps, J. Hu, Microfuel processor for use in a miniature power supply, *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 21-27.
- [70] J.D. Holladay, E.O. Jones, R.A. Dagle, G.G. Xia, C. Cao, Y. Wang, High efficiency and low carbon monoxide micro-scale methanol processors, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 69-72.
- [71] K. Shah, R.S. Besser, Key issues in the microchemical systems-based methanol fuel processor: Energy density, thermal integration, and heat loss mechanisms, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 177-193.
- [72] K. Shah, R.S. Besser, Understanding thermal integration issues and heat loss pathways in a planar microscale fuel processor: Demonstration of an integrated silicon microreactor-based methanol steam reformer, *Chemical Engineering Journal*, 135S (2008) S46-S56.
- [73] M.S. Mettler, G.D. Stefanidis, D.G. Vlachos, Scale-out of microreactor stacks for portable and distributed processing: coupling of exothermic and endothermic processes for syngas production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 10942-10955.

- [74] M.S. Mettler, G.D. Stefanidis, D.G. Vlachos, Enhancing stability in parallel plate microreactor stacks for syngas production, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 1051-1059.
- [75] P. Pfeifer, K. Schubert, M.A. Liauw, G. Emig, Electrically heated microreactors for methanol steam reforming, *Transactions of IChemE*, 81 (2003) 711-720.
- [76] C. Cao, Y. Wang, Holladay J.D., E.O. Jones, D.R. Palo, Design of micro-scale fuel processors assisted by numerical modeling, *AIChE Journal*, 51 (2005) 982-988.
- [77] K. Yoshida, S. Tanaka, H. Hiraki, M. Esashi, A micro fuel reformer integrated with a combustor and a microchannel evaporator, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16 (2006) S191-S197.
- [78] R.S. Besser, Thermal integration of a cylindrically symmetric methanol fuel processor for portable fuel cell power, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 276-283.
- [79] I. Uriz, G. Arzamendi, E. López, J. Llorca, L.M. Gandía, Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 603-609.
- [80] G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M. Diéguez, G. L.M., M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, A CFD study on the effect of the characteristic dimension of catalytic wall microreactors, *AIChE Journal*, 58 (2012) 2785-2797.
- [81] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, F.J. Echave, O. Sanz, M. Montes, L.M. Gandía, CFD analysis of the effects of the flow distribution and heat losses on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors, *Chemical Engineering Journal*, 238 (2014) 37-44.
- [82] G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía, Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors studied through kinetic analysis and CFD simulations, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 588-596.
- [83] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Preferential oxidation of CO over Au/CuOx-CeO2 catalyst in microstructured reactors studied through CFD simulations, *Catalysis Today*, 216 (2013) 283-291.
- [84] I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, L.M. Gandía, Computational Fluid Dynamics as a Tool for Designing Hydrogen Energy Technologies, en: *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, 2013, pp. 401-435.

- [85] J. Llorca, A. Casanovas, T. Trifonov, A. Rodriguez, R. Alcubilla, First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming, *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 228-233.
- [86] A. Casanovas, M. Domínguez, C. Ledesma, E. López, J. Llorca, Catalytic walls and micro-devices for generating hydrogen by low temperature steam reforming of ethanol, *Catalysis Today*, 143 (2009) 32-37.
- [87] E. Lopez, A. Irigoyen, T. Trifonov, A. Rodriguez, J. Llorca, A million-channel reformer on a fingertip: Moving down the scale in hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3472-3479.
- [88] N.R. Peela, D. Kunzru, Steam reforming of ethanol in a microchannel reactor: Kinetic study and reactor simulation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 12881-12894.
- [89] Y.M. Bruschi, E. Lopez, N.S. Schbib, M.N. Pedernera, D.O. Borio, Theoretical study of the ethanol steam reforming in a parallel channel reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 14887-14894.
- [90] G. Arzamendi, P.M. Diéguez, M. Montes, J.A. Odriozola, E. Falabella Sousa-Aguilar, L.M. Gandía, Methane steam reforming in a microchannel reactor for GTL intensification: a computational fluid dynamics simulation study, *Chemical Engineering Journal*, 154 (2009) 168-173.
- [91] M. Saber, J.M. Commenge, L. Falk, Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances, *Chemical Engineering Science*, 65 (2007) 372-379.
- [92] J.M. Commenge, M. Saber, L. Falk, Methodology for multi-scale design of isothermal laminar flow networks, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 541-551.
- [93] T. Kim, Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 6790-6798.
- [94] T. Kim, S. Kwon, MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source, *Sensors and Actuators A154* (2009) 204-211.
- [95] J.-Y. Jang, Y.-X. Huang, C.-H. Cheng, The effects of geometric and operating conditions on the hydrogen production performance of a micro-methanol steam reformer, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 5495-5506.

- [96] E. Rebrov, J.C. Schouten, M.H.J.M. de Croon, Single-phase fluid flow distribution and heat transfer in microstructured reactors, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 1374-1393.
- [97] S. Cruz, O. Sanz, R. Poyato, O.H. Laguna, F.J. Echave, L.C. Almeida, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandía, E.F. Souza-Aguiar, M. Montes, J.A. Odriozola, Design and testing of a microchannel reactor for the PROX reaction, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 634-642.

2



Publicaciones científicas que
constituyen la memoria de la
tesis doctoral

2. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

ÍNDICE

2.1 PUBLICACIONES.....	45
2.2 INDICIOS DE CALIDAD.....	131

En cumplimiento de la Ley de Propiedad Intelectual (Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril) se ha eliminado el capítulo 2 de esta tesis (pgs 45-130).

2.2 INDICIOS DE CALIDAD

ARTÍCULO 1: *Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels*

I. Uriz, G. Arzamendi, E. López, J. Llorca, L.M. Gandía

Chemical Engineering Journal, 167 (2011) 603-609.

Factor de impacto (2011): 3,461. Posición: **11/133**, 1^{er} cuartil de la categoría de *Chemical Engineering* en el *Journal Citation Report, JCR*.

Número de veces citado (Bases de datos de Web of Science): 15 en artículos de revistas con alto factor de impacto como *International Journal of Hydrogen Energy, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Catalysis Today* y *AIChE Journal*.

ARTÍCULO 2: *A CFD study on the effect of the characteristic dimension of catalytic wall microreactors*

G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M., Diéguez, L.M. Gandía, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

AIChE Journal, 58 (2012) 2785-2797.

Factor de impacto (2012): 2,493. Posición: **24/133**, 1^{er} cuartil de la categoría de *Chemical Engineering* en el *Journal Citation Report, JCR*.

Número de veces citado (Bases de datos de Web of Science): 5 en artículos de revistas con alto factor de impacto como *Catalysis Today, Chemical Engineering Research and Design, Journal of Thermal Science and Engineering Applications* y *Chemical Engineering Journal*.

ARTÍCULO 3: *CFD analysis of the effects of the flow distribution and heat losses on the steam reforming of methanol in catalytic (Pd/ZnO) microreactors*

I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, F.J. Echave, O. Sanz, M. montes, L.M. Gandía

Chemical Engineering Journal, 238 (2014) 37-44.

Factor de impacto (2013): 4,058. Posición: **8/133**, 1^{er} cuartil de la categoría de *Chemical Engineering* en el *Journal Citation Report, JCR*.

Número de veces citado (Bases de datos de Web of Science): 1

ARTÍCULO 4: *Selective CO removal over Au/CeFe and CeCu catalysts in microreactors studied through kinetic analysis and CFD simulations*

G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Alvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía

Chemical Engineering Journal, 167 (2011) 588-596.

Factor de impacto (2011): 3,461. Posición: **11/133**, 1^{er} cuartil de la categoría de *Chemical Engineering* en el *Journal Citation Report, JCR*.

Número de veces citado (Bases de datos de Web of Science): 20 en artículos de revistas con alto factor de impacto como *International Journal of Hydrogen Energy, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Applied Catalysis A: General, Applied Catalysis B: Environmental*.

Cabe destacar que se encuentra entre uno de los artículos más citados de la revista *Chemical Engineering Journal* durante los años 2011-2012.

ARTÍCULO 5: *Preferential oxidation of CO over Au/CuO_x-CeO₂ catalyst in microstructured reactors studied through CFD simulations*

I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía

Catalysis Today, 216 (2013) 283-291.

Factor de impacto (2013): 3,309. Posición: **15/133**, 1^{er} cuartil de la categoría de *Chemical Engineering* en el *Journal Citation Report, JCR*.

Número de veces citado (Bases de datos de Web of Science): 2

CAPÍTULO DE LIBRO: *Computational fluid dynamics as a tool for designing hydrogen energy technologies*

I. Uriz, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, L.M. Gandía

Renewable Hydrogen Technologies; Capítulo 17 (Elsevier)

Número de veces citado (Bases de datos SCOPUS): Ninguna por el momento

3



Resumen de los resultados

ÍNDICE

3.1	INTRODUCCIÓN	139
3.2	MODELOS FÍSICOS DE MICRORREACTOR.....	143
3.2.1	Diseño de las geometrías y discretización de los dominios.....	143
3.2.2	Método de elementos finitos 3D (ANSYS-CFX). Definición y resolución	152
3.3	REFORMADO DE METANO Y ALCOHOLES CON VAPOR DE AGUA	154
3.3.1	Efecto de las variables de operación en el reformado de etanol	154
3.3.2	Efecto del tamaño y geometría del microcanal en el reformado de metano	162
3.3.3	Reformado de metanol: Distribución del flujo a un microrreactor	180
3.3.4	Reformado de metanol en microrreactores no adiabáticos. Pérdidas de calor.....	185
3.4	OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO, CO-PrOx	189
3.4.1	Influencia del catalizador	190
3.4.2	Efecto de la carga de catalizador, la GHSV y la relación O ₂ /CO en la alimentación .	192
3.4.3	Efecto del tamaño y la forma del microcanal.....	194
3.4.4	Estabilidad y control de la temperatura de reacción	197
3.5	BIBLIOGRAFÍA	200

3.1 INTRODUCCIÓN

El grupo de investigación de Reactores Químicos de la Universidad Pública de Navarra (UPNA), donde se ha llevado a cabo esta investigación, viene trabajando desde 2005 en el análisis y diseño de microrreactores catalíticos. Esta tesis se centra en el estudio de rutas de producción de hidrógeno mediante reactores catalíticos de microcanales utilizando dinámica de fluidos computacional, CFD.

Cabe destacar que esta tesis se enmarca dentro de un proyecto de investigación del Plan Nacional de I+D+i titulado “Integración de reactores catalíticos de microcanales para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes” (ENE2009-14522-C05-03), en el que ha participado la UPNA junto con la Universidad del País Vasco, la Universidad de Sevilla y el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). El principal objetivo de este proyecto era el desarrollo de nuevos sistemas de producción de hidrógeno mediante el procesado de alcoholes teniendo en cuenta que el hidrógeno obtenido sería utilizado para obtener electricidad mediante pilas de combustible. En este proyecto, tal y como recoge su título, la producción de hidrógeno se lleva a cabo procesando alcoholes en reactores catalíticos de microcanales que ofrecen ventajas desde el punto de vista del control de la temperatura y de la integración de flujos de materia y energía, tal y como se ha indicado en el capítulo de introducción.

Con el fin de obtener una corriente que pudiera alimentarse en una pila de tipo PEMFC se planteó una configuración basada en dos microrreactores en serie: el primero de reformado de metanol para obtener una corriente rica en hidrógeno, y el segundo, de oxidación preferencial de CO con el fin de reducir el contenido de CO en el reformado para así evitar el envenenamiento del ánodo de la pila de combustible. Paralelamente al estudio de estos dos procesos, reformado y oxidación preferencial, se ha extendido el análisis mediante CFD a otros sistemas reactivos como es el caso del reformado de metano y etanol.

En este proyecto además del estudio mediante CFD a cargo de la UPNA, otros colaboradores han construido y ensayado reactores de microcanales. El microrreactor que se muestra en la Figura 1 corresponde al grupo del Prof. Mario Montes (UPV-EHU) y se compone de un bloque soldado de acero que aloja 100 x 100 microcanales en disposición de flujo cruzado con una cámara de acceso de la alimentación al bloque y otra que actúa como colector de las corrientes de salida de los microcanales. Esta disposición permite la integración térmica de una reacción de reformado, proceso endotérmico, con un proceso exotérmico o el flujo de un fluido calefactor que aporte el calor necesario al proceso endotérmico.

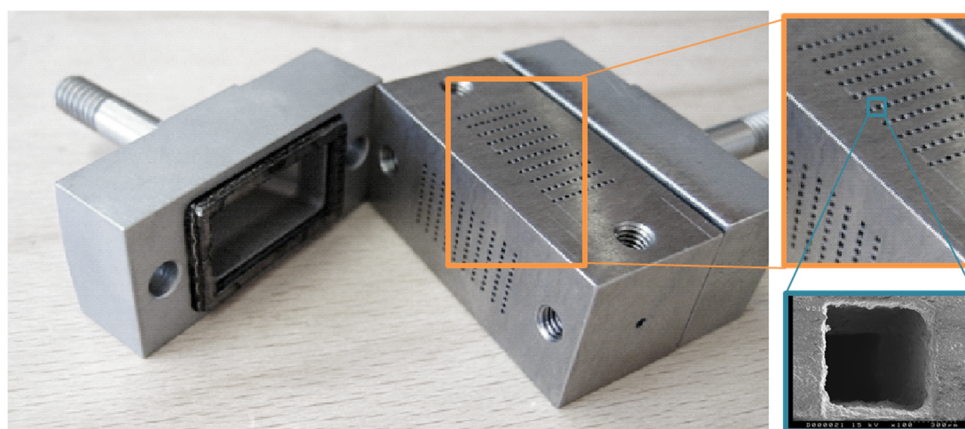


Figura 1. Microrreactor de 100 x 100 microcanales en disposición de flujo cruzado (grupo de Investigación del Prof. Mario Montes, UPV-EHU).

En la Figura 2 se muestra otro modelo, también de grupo de la UPV-EHU (Figura 2 A), en el que se encuentran montadas las dos cámaras de alimentación de reactivos y las dos cámaras colectoras de productos. La Figura 2B corresponde a modelos CAD (diseño asistido por ordenador, del inglés *Computer-Aided Design*) desarrollados con el propio software de CFD empleado.

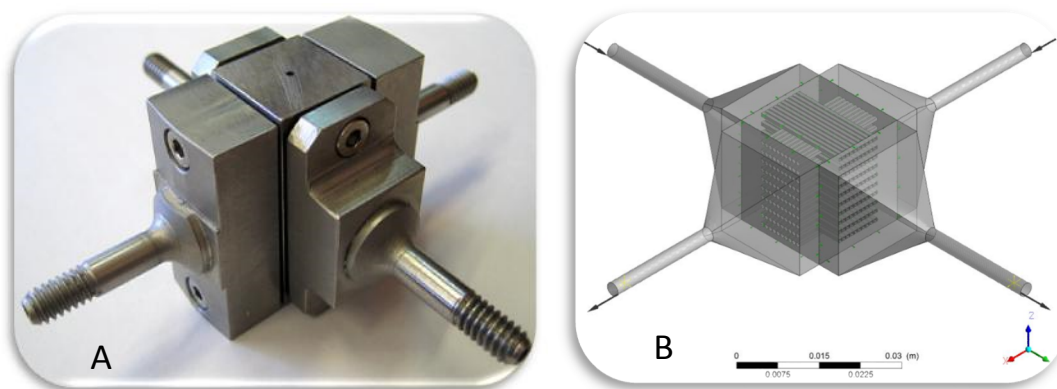


Figura 2. A: Reactor de microcanales. B: Modelo físico en CFD-CAD.

Dependiendo de los sistemas estudiados se han desarrollado diversos modelos físicos con CFD-CAD que se irán describiendo a lo largo de esta memoria y que se resumen en el Anexo de la misma. Estos modelos se pueden clasificar en dos niveles o escalas de descripción (Figura 3):

- Modelos de 1-4 microcanales individuales (Figura 3 A): son modelos muy sencillos compuesto por entre 1 y 4 microcanales donde el fluido se alimenta directamente a cada uno de ellos sin necesidad de cámaras de acceso. Estos modelos se han mostrado muy útiles ya que han permitido realizar estudios paramétricos sobre la influencia de las variables de operación y de la geometría y dimensión característica del microcanal sobre la conversión y rendimiento de los procesos considerados. Esta utilidad también se basa en la suposición, como es habitual en el análisis de reactores estructurados de canales paralelos, de que un canal es representativo del conjunto del reactor. De esta manera, estos modelos permiten obtener resultados en un tiempo relativamente corto con un gran ahorro de esfuerzo computacional, lo que resulta clave cuando se simulan sistemas en los que intervienen reacciones químicas, dada la complejidad matemática de las ecuaciones de velocidad de reacción.

- Modelos de bloque de microcanales (Figura 3 B): cuentan según los casos con entre 40 y 100 microcanales. Estos modelos han sido útiles para realizar estudios a mayor escala, como por ejemplo estudios fluidodinámicos y térmicos, tanto de integración térmica de procesos como de pérdidas de calor.

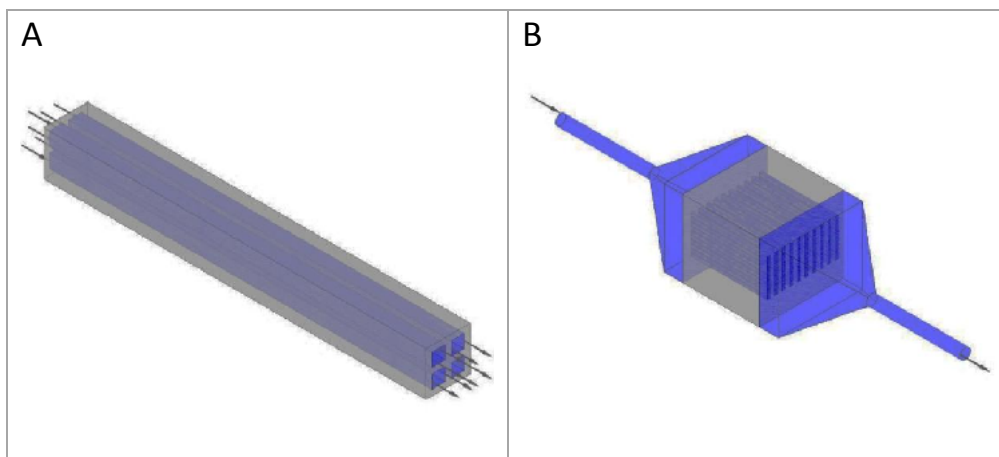


Figura 3. Ejemplos de modelos físicos de microrreactor empleados en este trabajo. A: Modelo de 4 microcanales. B: Modelo de bloque de microrreactor de 100 microcanales con cámaras de acceso y colectoras. El color azul indica el dominio fluido y el gris corresponde al sólido (acero).

A continuación, en este capítulo se presentan algunos detalles de la elaboración y resolución de los modelos físicos empleados para el diseño y simulación de los microrreactores. En primer lugar nos referiremos a la elaboración de las geometrías mediante la aplicación DesignModeler de ANSYS, definiendo los dominios objeto de estudio. Estos dominios se deben discretizar o dividir en elementos de volumen finitos, prestando especial atención a la densidad de nodos o elementos en las zonas más sensibles, como son las regiones en las que las propiedades del sistema cambian bruscamente. Un buen ejemplo lo constituyen las paredes internas de los microcanales, donde está localizado el catalizador y tiene lugar la reacción química con la correspondiente desaparición de reactivos y aparición de productos. También se tratarán los modelos de flujo y de resolución de las ecuaciones de transporte más adecuados para cada caso.

A continuación se presentarán los distintos sistemas reactivos estudiados en esta tesis. El trabajo se ha dividido en dos apartados claramente diferenciados. En un primer apartado se presentan los resultados obtenidos para el reformado de metano y alcoholes, que corresponden a la primera etapa del procesado de combustibles. Posteriormente, se presentarán los principales resultados encontrados para el sistema de oxidación preferencial de CO. En el Anexo de esta memoria se recogen de manera esquematizada los modelos estudiados. Se incluyen algunos detalles sobre la geometría, mallado, condiciones de contorno, esquema cinético empleado y parámetros de cálculo utilizados.

3.2 MODELOS FÍSICOS DE MICRORREACTOR

3.2.1 Diseño de las geometrías y discretización de los dominios

Las geometrías se han desarrollado con el programa de CAD ANSYS DesignModeler siguiendo las fases de construcción del dispositivo real. Como dimensiones de referencia de los microcanales se adoptaron las siguientes: dimensión característica de 0,7 mm y longitud de 20 mm. Por una parte, se consideró una placa de 20 x 20 mm² y 1 mm de espesor en la que se alojaron 10 microcanales de sección cuadrada 0,7 x 0,7 mm² y separados entre sí 0,3 mm. A continuación esa placa se ha replicado 9 veces y se ha fusionado el conjunto constituyendo un bloque de 100 microcanales, tal y como se ilustra en la Figura 4. Posteriormente se ha añadido la cámara de distribución que da acceso al fluido al bloque de microcanales o microrreactor.

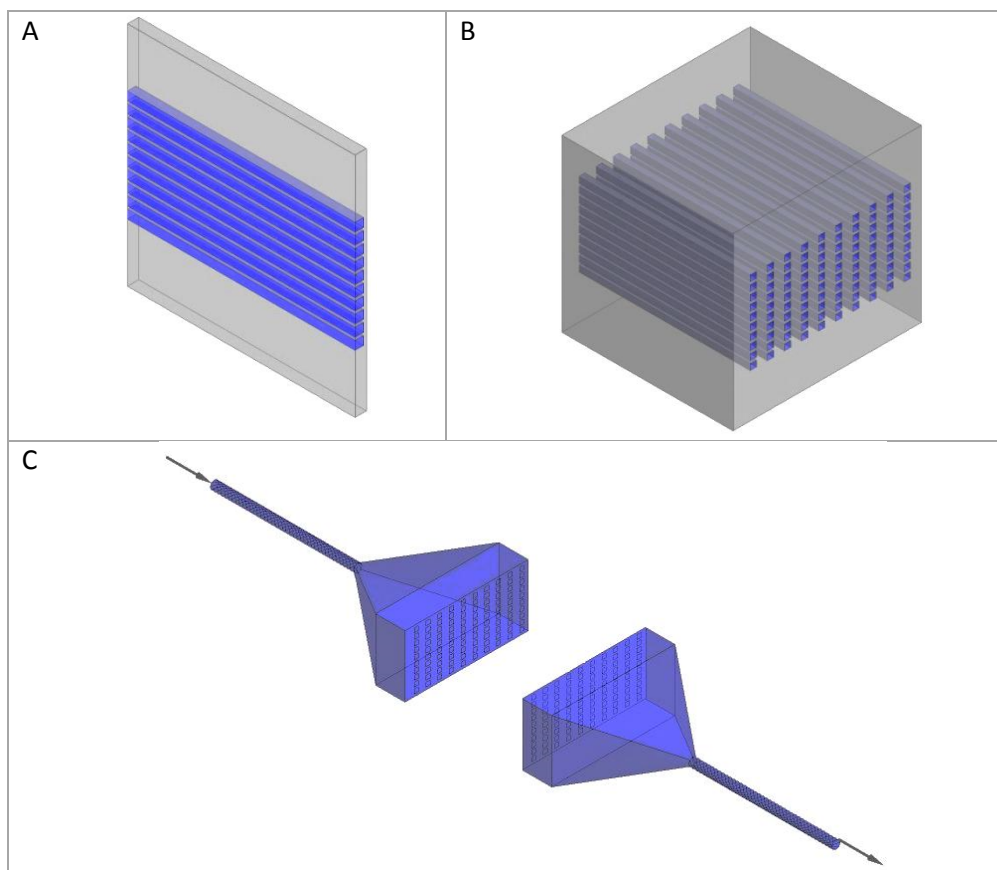


Figura 4. Fases de construcción de un modelo de reactor de microcanales. A: placa con 10 microcanales. B: bloque con 100 microcanales. C: cámaras de acceso y colectora del fluido.

Dado que el escalado de los microrreactores se efectúa por replicación de unidades y no por aumento de las dimensiones, resulta clave que los diferentes microcanales se comporten de la misma manera para lo cual se precisa de unos elementos de distribución de flujo o cámaras de acceso bien diseñados. El diseño de la cámara de acceso debe garantizar una adecuada y homogénea distribución del fluido en los microcanales. En la Figura 5 se indican los parámetros que se han variado tanto en el tramo tronco-piramidal (b, f, e) así como en tramo prismático posterior (c, e, f). La Tabla 1 recoge las dimensiones consideradas así como los valores que resultan del ángulo de expansión (α) que permite caracterizar la geometría de las cámaras. Los diferentes modelos se identifican por DH (del inglés *distribution header*) seguido de un número correlativo.

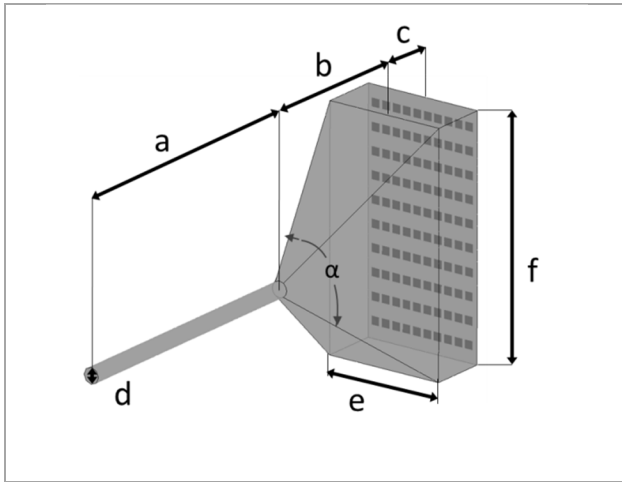


Figura 5. Geometría de la cámara DH1 (ver Tabla 1). Diámetro interno del tubo (d) 1,34 mm; $f = 21$ mm; $e = 10,5$ mm (para microcanales) y 14 mm (para microrrendijas).

Tabla 1. Dimensiones de las cámaras de acceso investigadas.

	a (mm)	b (mm)	c (mm)	α (°)
DH1	24,5	13,5	5	75,7
DH2	38	4	1	138,3
DH3	38	0	5	180
DH4	8	30	5	38,6

Las restantes cámaras distribuidoras se presentan en la Figura 6. La cámara DH2 se caracteriza por tener un ángulo de expansión que es casi el doble que el de DH1, mientras que la eliminación del tramo difusor en el caso de DH3 da lugar a una cámara muy corta que presenta el mayor ángulo de expansión. Finalmente, DH4 es una cámara en la cual el difusor se ha extendido para reducir pronunciadamente el ángulo de expansión. Este tipo de modelos acoplados a bloques de 100 canales pueden llegar a alcanzar los 2-3 millones de elementos de volumen por lo que resultan extremadamente exigentes desde el punto de vista computacional.

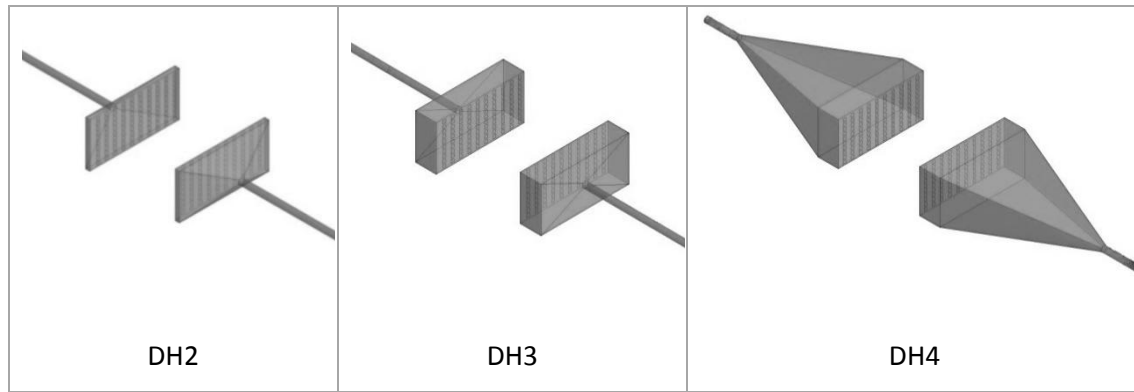


Figura 6. Geometrías de las cámaras distribuidoras DH2-DH4.

Además de los microcanales, se han investigado otras geometrías como las microrrendijas. La motivación nace en el hecho de que las microrrendijas son más fáciles de fabricar, si bien hay que tener en cuenta que resultarán poco adecuadas para procesos a alta presión dado que el bloque resultará menos resistente estructuralmente. En la Figura 7 se comparan ambas geometrías. Como criterio de comparación, se ha conservado el área de pared interior equivalente a 10 microcanales de 0,7 mm de dimensión característica, de modo que si se conserva una longitud de 20 mm resultan microrrendijas con una anchura de 13,3 mm.

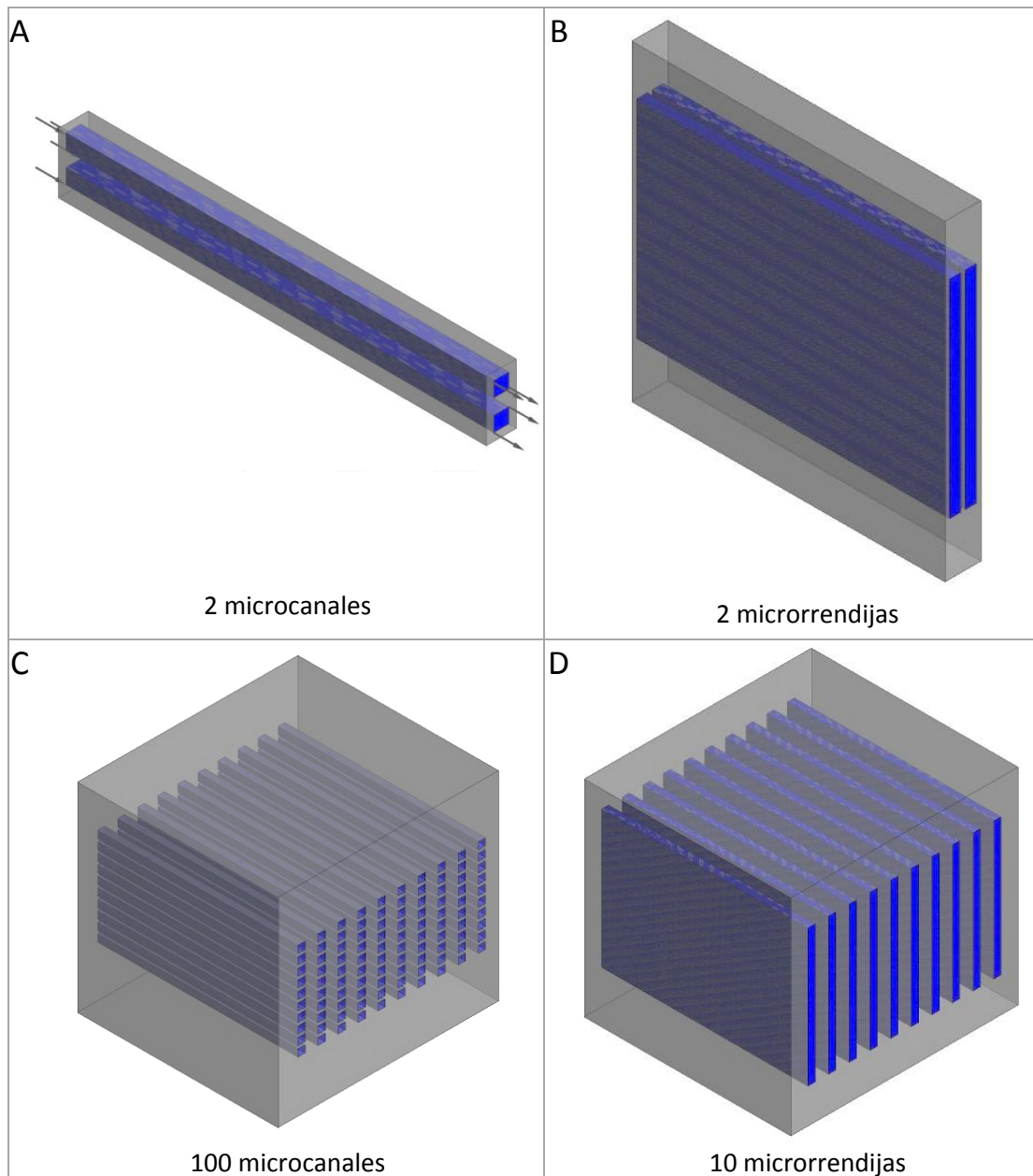


Figura 7. Diferentes modelos de bloques sólidos.

Como ya se ha indicado, nuestro estudio se ha llevado a cabo paralelamente a la fabricación de los microrreactores, para lo que se ha empleado acero del tipo Fecralloy. La fabricación de los microcanales se realizó inicialmente por microfresado. De esta manera se obtienen los microcanales de sección cuadrada que se muestran en la Figura 8 A. Esta tesis se centra fundamentalmente en este tipo de geometría. Sin embargo, con el aumento del número de microrreactores necesarios esta técnica de fabricación ha resultado poco práctica debido a lo laborioso del proceso y su alto coste económico. Por ello, recientemente se ha decidido pasar a la fabricación mediante decapado químico, más rápida y económica y que produce los microcanales de sección semicircular que se muestran en la Figura 8 B. En esta misma Figura también se puede ver el aspecto de los microcanales cuando han sido recubiertos con la capa catalítica.

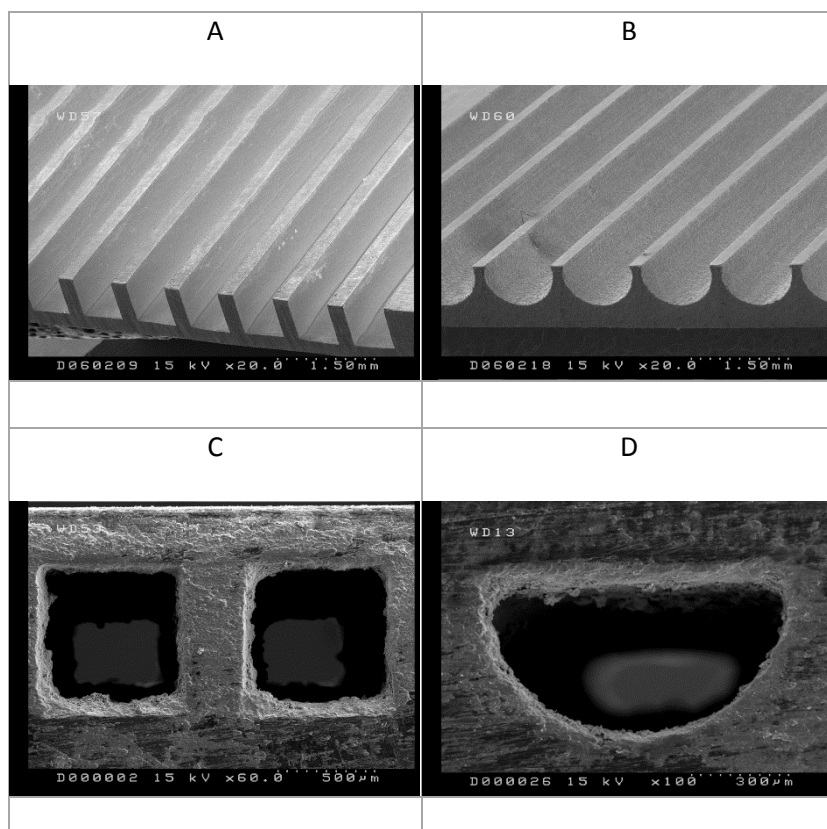


Figura 8. Micrografías de microcanales fabricados por microfresado (A) y decapado químico (B), así como una vez recubiertos de catalizador (C y D) (Cortesía del Prof. Mario Montes UPV-EHU).

Tras la definición de las geometrías mediante la herramienta de CAD ANSYS DesignModeler, se definen los dominios, asignándoles naturaleza fluida o sólida, según los casos. En esta fase se define también la composición de los dominios y se establece el carácter de mezcla reactiva cuando vaya a sufrir transformaciones químicas. Para ello, el fluido se define como una mezcla multicomponente de composición variable en estado gaseoso, puesto que a medida que la mezcla avanza por el canal, reacciona en las paredes con el catalizador, y la composición de la mezcla cambia.

A continuación, y para poder llevar a cabo la resolución numérica de las ecuaciones de transporte en los dominios, hay que dividirlos en elementos o volúmenes finitos. Así, se obtendrá un valor de cada una de las propiedades (temperatura, velocidad, presión, concentraciones, etc.) en cada elemento. El número de elementos es, obviamente, un factor crítico. Cuanto mayor es su número mayor es la resolución y la precisión con la que se describe el sistema, pero el tiempo de cálculo se incrementa exponencialmente, pudiendo llegar a rebasar la capacidad del ordenador disponible. En esta tesis se han empleado las siguientes estaciones de trabajo; Dell Precision PWS690 con sistema operativo MS Windows XP® x 64 con una RAM de 16.0 GB y Lenovo dual-processor Intel® Xenon® ThinkStation D20 con sistema operativo Windows 7 Professional® x 64 con un RAM de 64,0 GB, que permiten procesar sistemas con un número máximo de elementos de hasta alrededor de 2 millones. Dependiendo de los casos, la resolución puede requerir desde unas pocas horas hasta varios días. Es conveniente que el número de elementos sea elevado en las zonas más sensibles del sistema. En el caso de los dominios fluidos esto ocurre en las proximidades de la pared catalítica ya que es ahí donde se produce la reacción química. También es necesaria una mayor densidad de elementos en las regiones del sistema en las que el régimen de circulación es turbulento. Por el contrario, aquellas zonas en las que las variaciones de las propiedades son suaves, admiten mallados más gruesos, esto es, con menos elementos de mayor tamaño. Tal es el caso de dominios sólidos en zonas relativamente alejadas de la pared catalítica.

La obtención de una malla adecuada para cada sistema es un trabajo complejo; generalmente es necesario alcanzar un compromiso entre el número de celdas y el tiempo y coste computacional. Además, es necesario comprobar que la solución es independiente de la malla. Para ello, se resuelve el mismo caso pero cambiando el grado de refinamiento de la malla hasta alcanzar la misma solución. Como ejemplo ilustrativo, la Figura 9 muestra los resultados obtenidos en una serie de simulaciones CFD de la reacción de reformado de metano con vapor de agua en las condiciones indicadas en un canal de pared catalítica de sección cuadrada de 50 mm de lado y 500 mm de longitud.

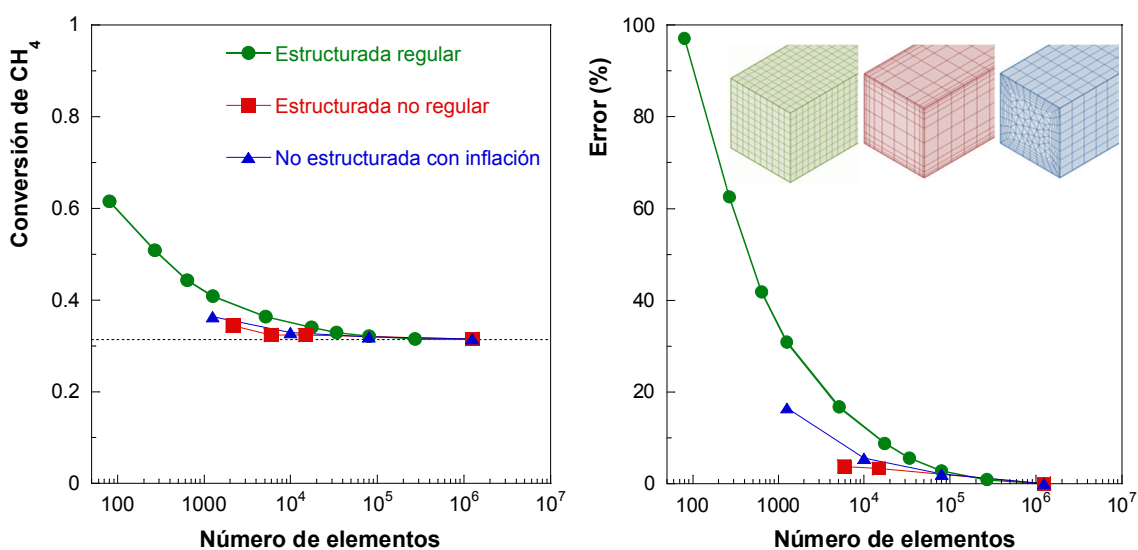


Figura 9. Análisis de independencia de malla: conversión de la salida y error en la solución en función del tipo de malla y su número de elementos. Condiciones: reformado CH_4 con vapor de agua sobre Ni a 850 °C, 1 atm, GHSV de 5000 h^{-1} y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$ [1].

Se han empleado tres tipos de mallas diferentes, que han llevado a resultados distintos cuando el número de elementos es inferior a aproximadamente 10^5 . La más sencilla es la malla regular estructurada, cuyos elementos son todos del mismo tamaño. Se puede apreciar que esta malla conduce a un error más elevado, precisando un mayor número de elementos para alcanzar

niveles de error similares a los de las otras dos mallas. La malla estructurada no regular y la malla no estructurada permiten aumentar la densidad de elementos cerca de la pared catalítica. Como resultado, con unos 10.000 elementos totales se consiguen errores del orden del 5% cuando con el mismo número de elementos la malla estructurada regular proporciona errores por encima del 10%. En general, el error disminuye rápidamente al aumentar el número de elementos, pero se requieren cerca de un millón de elementos para que la solución sea independiente de la malla. Este ejemplo ilustra el beneficio que supone emplear estrategias de mallado que permitan aumentar la densidad de elementos en las proximidades de zonas en las que se producen cambios bruscos de las propiedades del sistema. Esto no quiere decir que otras zonas del dominio fluido no sean importantes. En estos casos, debido a la naturaleza laminar del flujo dentro del microcanal, se requiere una densidad de celdas lo suficientemente alta en toda la sección para describir el perfil parabólico de velocidades.

Durante el periodo de elaboración de la tesis doctoral se ha hecho mucho hincapié en los diseños de la mallas, dada su trascendencia en la calidad de la solución y la velocidad a la que se obtiene. Inicialmente los mallados se construían a partir de un algoritmo implementado por defecto en ANSYS CFX que es de tipo no estructurado. Sin embargo, dada la geometría de los microcanales considerados en este estudio, en los trabajos más recientes se ha pasado a emplear mallados estructurados con celdas hexaédricas. Para ello, inicialmente se crea la malla en 2D, y a continuación, se extruye a lo largo de la dimensión axial del canal. De esta manera, el dominio computacional es lo más ortogonal posible, reduciéndose así los errores de truncamiento y el tiempo de cálculo. Asimismo, las mallas regulares son muy convenientes para minimizar los errores numéricos cuando se utilizan métodos de resolución numérica de primer orden como el que habitualmente empleamos en nuestros estudios [2].

En el caso de contar con un microrreactor que incluye un bloque de microcanales y las cámaras de distribución del flujo, el mallado de los diferentes componentes se realiza por partes. Para el bloque se emplean mallas estructuradas con capas de inflación en las proximidades de las paredes catalíticas. En el caso de las cámaras distribuidoras y colectoras se emplean mallados

no estructurados que resultan más apropiados al establecerse la formación de remolinos. Posteriormente, se definen unas interfaces que dan continuidad a los dominios.

3.2.2 Método de elementos finitos 3D (ANSYS-CFX). Definición y resolución

Una vez que se dispone de las geometrías definidas y malladas se edita el Programa.cfx mediante la aplicación ANSYS-CFX. La versión ejecutable (Programa.def) resolverá las ecuaciones de transporte por el método de los volúmenes finitos. Las ecuaciones de transporte son ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Su resolución numérica exige su discretización, proceso que las convierte en ecuaciones algebraicas. Además, hay que establecer las condiciones iniciales y/o de contorno según los casos. En la Tabla 2 se recogen las condiciones de contorno más frecuentemente empleadas en este trabajo. En las paredes internas se editan términos de generación de productos y consumo de reactivos para modelar la reacción química sobre el catalizador. Las expresiones cinéticas y esquemas de reacción empleados proceden, bien de la literatura, o bien han sido desarrollados por el grupo de investigación a partir de los datos proporcionados por el consorcio de grupos de investigación en el que se participa.

Tabla 2. Condiciones de contorno más frecuentemente empleadas

Dominio fluido: tipo de material	Secciones Frontera	Condiciones de contorno
Mezcla de composición variable Material: todos los compuestos que intervienen	Entrada	Caudal másico Fracciones másicas Perfil de velocidades plano Temperatura
	Salida	$\Delta P=0$ (Presión atmosférica)
	Paredes internas	Fuente de productos y sumidero de reactivos Flujo no deslizante
	Paredes externas	Adiabáticas (cuando no se consideran pérdidas de calor) No adiabáticas (cuando sí se consideran pérdidas de calor se impone un valor del coeficiente de transmisión de calor por convección)

Durante la edición del Programa.cfx es necesario establecer las características de los diferentes dominios indicando su naturaleza química y, en general, sus propiedades termo-físicas. Similarmente, al trabajar con pequeñas dimensiones características es muy importante comprobar la validez del modelo continuo y evaluar posibles efectos de enrarecimiento del flujo. Para ello, se han calculado el número de Knudsen (Kn), que se define como la relación entre la trayectoria libre molecular media y la dimensión característica del sistema. Para la situación más desfavorable de los casos analizados, que corresponde al canal más pequeño ($d = 0,10$ mm), los valores de Kn están entre $8 \cdot 10^{-4}$ y $1 \cdot 10^{-3}$, que son lo suficientemente pequeños como para asegurar la validez de considerar el fluido como un medio continuo y, por tanto, de las ecuaciones de Navier-Stokes [3].

En cuanto al modelo de flujo, para los microcanales o microrrendijas, éste es de tipo laminar, mientras que en el caso de las cámaras de distribución de flujo de los microrreactores se pueden desarrollar regímenes turbulentos. A pesar de su robustez, el modelo de turbulencia estándar $k-\epsilon$, no ha mostrado un buen comportamiento en nuestro caso, que se caracteriza por un brusco tránsito del régimen turbulento en las cámaras al régimen laminar en los bloques de microcanales o microrrendijas. Los mejores resultados han correspondido al modelo $k-\omega$ SST (del inglés, *Shear Stress Transport*), que ha sido capaz de describir simultáneamente los perfiles parabólicos en los canales y fenómenos de turbulencia en las cámaras de distribución de flujo [4].

En el método de volúmenes finitos, los balances de propiedad se integran para cada elemento transformando las integrales de volumen en integrales de superficie que cuantifican los flujos de propiedad a través de la superficie de las celdas. El método de resolución utilizado de forma general en esta tesis, es el denominado *Upwind* de primer orden por ser el más robusto [2,5]. La resolución es iterativa a partir de unos valores iniciales suministrados por el usuario y un paso de iteración. Nuestra experiencia indica que el tiempo de iteración que propone el propio software en modo conservador es una buena opción en la mayoría de los casos. Cuando se aprecien problemas de convergencia como es el caso de comportamientos de tipo oscilatorio

en torno a la solución, este valor puede ser reducido mediante un factor de escala. Si el factor de escala es muy pequeño el tiempo requerido para alcanzar una solución aumentará. La aplicación permite monitorizar durante la resolución valores característicos del sistema. Se ha encontrado que ésta es una herramienta muy recomendable a la hora de confirmar si la solución evoluciona adecuadamente hacia la convergencia. Si tras un número de iteraciones suficientemente alto, el sistema no ha logrado converger probablemente sea preciso reconsiderar el mallado o el intervalo de tiempo característico para la integración del sistema.

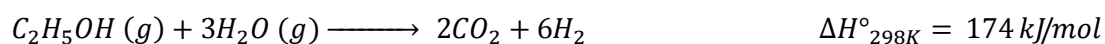
3.3 REFORMADO DE METANO Y ALCOHOLES CON VAPOR DE AGUA

En primer lugar se presentará el estudio del efecto de las principales variables de proceso en el reformado con vapor de agua de etanol y metano en microrreactores de pared catalítica empleando geometrías sencillas compuestas por entre 1 y 4 microcanales. Posteriormente, se extenderá el estudio al caso de un reactor de reformado de metanol compuesto por 100 microcanales, donde el combustible junto con el vapor de agua se alimenta a los canales mediante una cámara de distribución de flujo. Se presentará el efecto de la geometría de la cámara en la distribución del fluido en los canales así como el impacto de las pérdidas de calor a través de las paredes externas del dispositivo.

3.3.1 Efecto de las variables de operación en el reformado de etanol

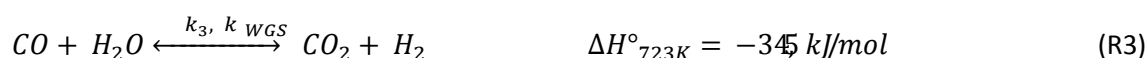
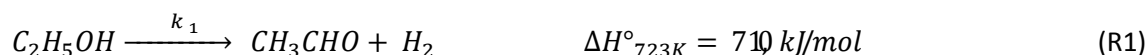
La colaboración con el grupo del Prof. Jordi Llorca de la Universidad Politécnica de Cataluña nos permitió disponer de datos experimentales de reformado de etanol en un reactor micromonolítico de silicio empleando un catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ [6].

Aunque la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (ESR) se puede representar idealmente de acuerdo a:



entre los productos de reacción también se detectaron acetaldehído, CH_3CHO , CO y CH_4 .

Tras una revisión bibliográfica se propuso un esquema de reacción más complejo, donde el etanol se descompone en acetaldehído (R1) y este componente es el que se reforma con vapor de agua (R4). La descomposición del etanol a CO , CH_4 e H_2 (R2) es significativa en las condiciones del estudio. Además, el CO también puede proceder de la reacción de WGS reversa que está favorecida a alta temperatura (R3).



Asumiendo las reacciones anteriores como elementales, resultan las ecuaciones 1-7 que expresan las velocidades de generación o desaparición de las distintas especies:

$$R_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -k_1 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (1)$$

$$R_{\text{H}_2} = k_1 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + k_3 \cdot \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right) + 5 \cdot k_4 \cdot P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (2)$$

$$R_{\text{CH}_4} = k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (3)$$

$$R_{\text{CH}_3\text{CHO}} = k_1 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - k_4 \cdot P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (4)$$

$$R_{\text{CO}} = k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - k_3 \cdot \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right) \quad (5)$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = -k_3 \cdot \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right) - 3 \cdot k_4 \cdot P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (6)$$

$$R_{\text{CO}_2} = k_3 \cdot \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right) + 2 \cdot k_4 \cdot P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (7)$$

siendo,

$$k_i = k_i^{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{ref}}}\right)\right) \quad ; T^{\text{ref}} = 773\text{K} \quad (8)$$

$$K_{\text{WGS}} = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) \quad (9)$$

El ajuste de los datos experimentales a este modelo cinético proporcionó las constantes cinéticas referidas a 500 °C y las energías de activación que se recogen en la Tabla 3:

Tabla 3. Parámetros cinéticos estimados para el reformado de etanol sobre $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$.

Reacción	$k_i^{773\text{K}}$ [mol/(m ³ ·min·bar ^a)]	E_i (kJ/mol)
1	$2,1 \cdot 10^4$ (a=1)	70
2	$2,0 \cdot 10^3$ (a=1)	130
3	$1,9 \cdot 10^4$ (a=2)	70
4	$2,0 \cdot 10^5$ (a=4)	98

Este modelo cinético se implementó en el programa de CFD considerando que la generación de productos y desaparición de reactivos se produce en la pared interna de los microcanales de acuerdo con la estequiometría de las distintas reacciones y la carga de catalizador sobre dicha pared expresada en mg/cm². Desde esta interfase sólido-gas al resto del volumen gaseoso, existen fenómenos de transporte de materia por difusión molecular y convección. Los detalles del modelo físico y de resolución se recogen en el Anexo.

Para visualizar el comportamiento de este sistema, en la Figura 10 se muestran los valores la fracción molar de las distintas especies en estado estacionario y las condiciones indicadas a lo largo del eje central del microcanal cuando se emplea una relación molar agua/etanol en la alimentación de 6 y se comunican al sistema 375 kJ por cada mol de etanol alimentado. Se trata de un microcanal de sección cuadrada de 0,7 mm de lado y 20 mm de longitud.

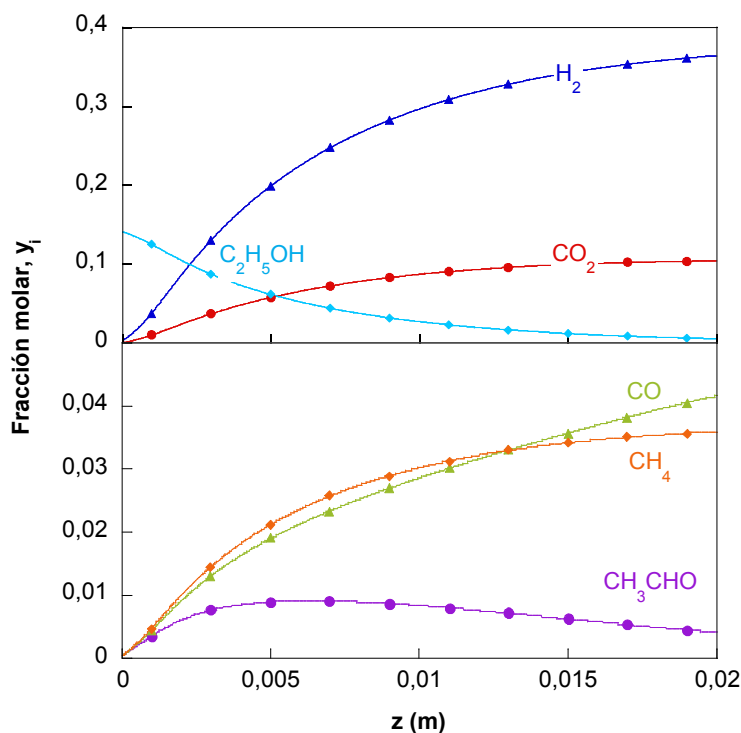


Figura 10. Fracciones molares de las especies que participan en el reformado de etanol. Condiciones: GHSV = 43739 h⁻¹; Q = 375 kJ/mol; 1 mg/cm² de catalizador.

Se puede observar que la concentración de etanol disminuye progresivamente a lo largo del canal hasta prácticamente desaparecer a la salida del mismo. En cuanto a los productos, su concentración aumenta a lo largo del canal siendo CO₂ e H₂ los productos mayoritarios. El CO y CH₄ aumentan gradualmente de forma paralela. Por otra parte, cabe destacar que el acetaldehído presenta un máximo, característico de los productos intermedios que participan en reacciones en serie. Es el resultado de su formación en la reacción de descomposición del

etanol, R1, y su consumo por reformado, R4. A continuación se presenta un resumen de los efectos de las principales variables de operación: velocidad espacial, carga de catalizador y aporte de calor.

- Velocidad espacial, GHSV

La velocidad espacial, GHSV (del inglés, *Gas-Hourly Space Velocity*), relaciona el caudal volumétrico de la alimentación con el volumen del microcanal.

$$GHSV (h^{-1}) = \frac{Q}{V} = \frac{\dot{m}\rho}{SL} \quad (10)$$

Donde \dot{m} es el caudal másico de la alimentación, S es la sección, L la longitud del microcanal y ρ la densidad de la alimentación en condiciones normales de presión y temperatura.

Esta variable está inversamente relacionada con el tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador. Un aumento de la velocidad espacial, de forma general, viene acompañada de una reducción de la conversión alcanzada a la salida del reactor, tal y como se observa en la Figura 11 A. Se ha incluido en esta figura el rendimiento a hidrógeno que decrece de forma algo más acusada que la conversión y también la temperatura del fluido a la salida del microcanal.

Teniendo en cuenta que la temperatura de entrada al sistema es de 450 °C, se puede apreciar que a medida que la velocidad espacial aumenta, con lo que la conversión del etanol y el rendimiento a hidrógeno disminuyen, la temperatura a la salida del microcanal aumenta significativamente. Este efecto indica que se está consumiendo una menor fracción de la energía aportada al sistema. En la Figura 11 B se muestra la evolución de las selectividades a los productos que contienen carbono. Se observa que las selectividades a CO₂ y acetaldehído decrecen con la GHSV, mientras que las del CH₄ y el CO aumentan, lo que indica que la reacción de descomposición de etanol (R2) está favorecida frente a la deshidrogenación a acetaldehído (R1) en estas condiciones. La reacción R2 es energéticamente menos demandante ($\Delta H = 52,9$ kJ/mol) por lo que la cantidad de energía requerida por el sistema reaccionante disminuye, aumentando así la temperatura a la salida del canal (Figura 11 A). Esto resulta en una

clara disminución del rendimiento a hidrógeno, ya que su producción conforme a la reacción de reformado (R4) requiere de la formación previa de acetaldehído.

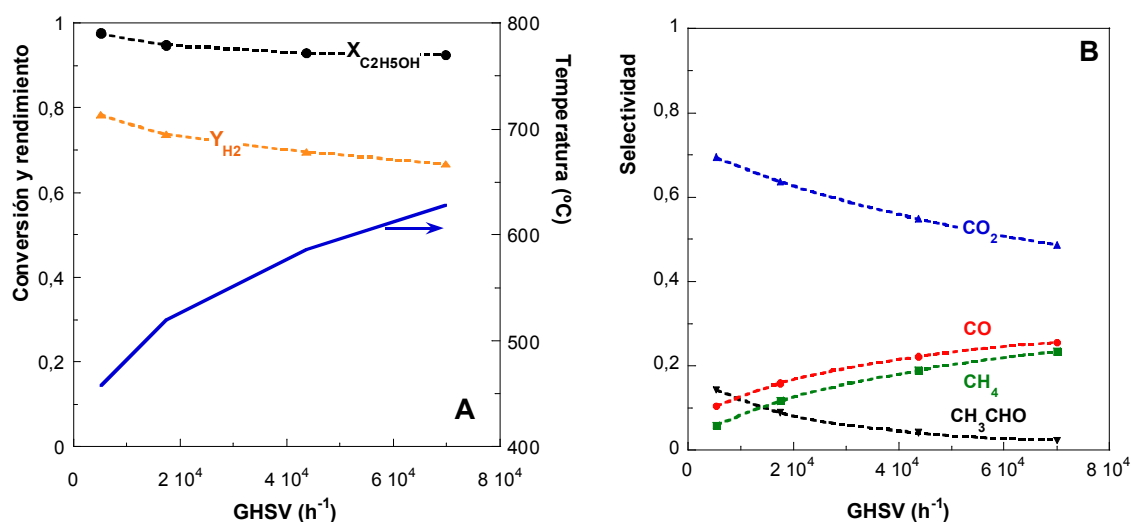


Figura 11. Efecto de la velocidad espacial (GHSV) en: (A) la conversión de etanol, rendimiento a hidrógeno y temperatura a la salida; (B) la selectividad. Calor aportado 375 kJ/mol, carga de catalizador 1 mg/cm².

Este comportamiento no es deseable ya que limita la operación a muy altas velocidades espaciales. En efecto, por una parte disminuye la producción de hidrógeno y por otra aumenta el contenido de CO en el reformado. Por otra parte, la presencia de acetaldehído tampoco es positiva, ya que se descompone en las PEMFC generando más CO.

- Carga de catalizador

La carga de catalizador es evidentemente una de las variables clave de la operación de un microrreactor. En este estudio se ha considerado cargas de catalizador entre 1 y 4 mg/cm², lo que considerando un espesor típico de 10-20 μm por cada mg/cm² de carga supone un espesor de 10-80 μm de la capa catalítica. Se trata de un valor razonablemente bajo para un tamaño de microcanal de 0,7 mm (700 μm), así como para poder suponer que los efectos de difusión interna en la capa de catalizador no sean limitantes.

En la Figura 12 A se puede observar que a medida que se carga más catalizador, la conversión de etanol se mantiene prácticamente sin cambios mientras que aumenta el rendimiento a H_2 y disminuye la temperatura de salida. Un aumento de la carga supone favorecer especialmente la reacción de deshidrogenación (R1) que es la más lenta. El incremento de la velocidad de reacción asociado a una carga de catalizador mayor, resulta en un mayor consumo de calor y con ello una disminución de la temperatura. Así, el incremento del rendimiento a H_2 es debido a la mejor selectividad (Figura 12 B) y no a un aumento de la conversión.

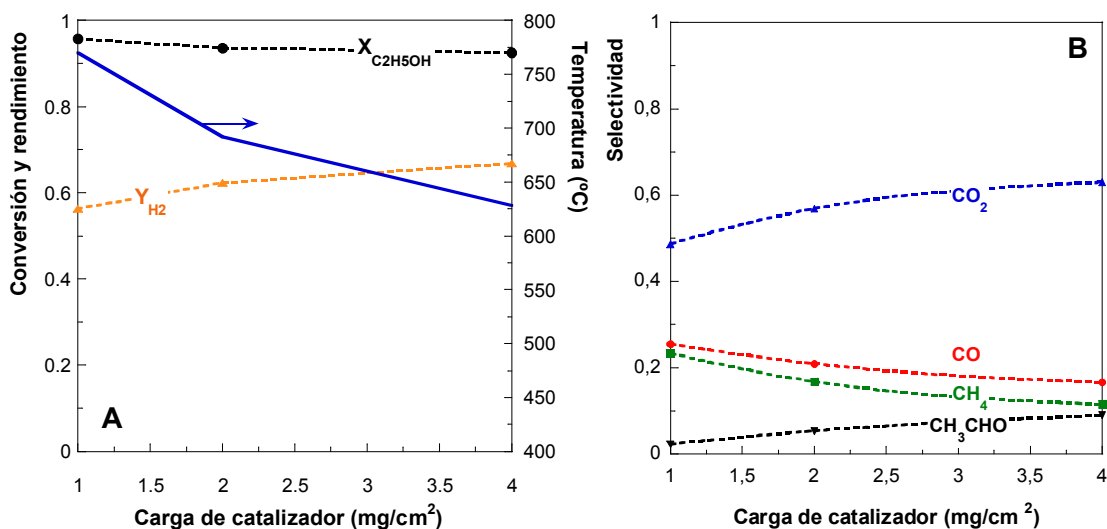


Figura 12. Efecto de la carga de catalizador en: (A) la conversión de etanol, rendimiento a hidrógeno y temperatura a la salida; (B) la selectividad. Calor aportado 375 kJ/mol, GHSV = 46.700 h⁻¹.

- Aporte externo de calor

El reformado con vapor de agua de hidrocarburos es una reacción altamente endotérmica por lo que es imprescindible un aporte energético externo para sustentar la reacción. Hay que tener en cuenta que la reacción global de reformado de etanol hasta CO₂ e H₂ presenta una entalpía de 175 kJ/mol. El aporte de calor también debe ser suficiente para calentar la alimentación del reactor, que en nuestro caso se encuentra a 450°C, hasta la temperatura de reacción. En el caso

de que el sistema no sea adiabático se producirán las correspondientes pérdidas de calor a los alrededores que también deberán tenerse en cuenta para determinar el aporte de energía necesario.

Para dar una idea de la influencia de esta variable, se muestran a continuación los resultados de una serie de simulaciones donde se ha variado la aportación calorífica entre 250 y 375 kJ por cada mol de etanol alimentado. Las paredes exteriores se han considerado adiabáticas por lo que no se producen pérdidas de calor. En la Figura 13 se muestra la evolución de la conversión de etanol, el rendimiento a H_2 y la temperatura a la salida del microcanal en función del calor aportado para una GHSV de 69.952 h^{-1} . Se observa que tanto la conversión, como la temperatura, son muy sensibles a la cantidad de calor suministrada al sistema. Tal como se muestra en la Figura 13 A, es necesario aportar más de 375 kJ/mol para alcanzar conversiones superiores al 95%. Esta energía es superior a la requerida por la reacción de reformado, dado que también intervienen otras reacciones endotérmicas como son la deshidrogenación y la descomposición del etanol.

Se observa cómo aunque la conversión de etanol aumenta casi linealmente con el calor aportado, el rendimiento a hidrógeno no aumenta de la misma forma lo que puede ser debido a que a medida que aumenta la temperatura se ve favorecida la reacción de descomposición de etanol (R2), tal y como sugiere el aumento de la selectividad a CO y CH_4 que se aprecia en la Figura 13 B.

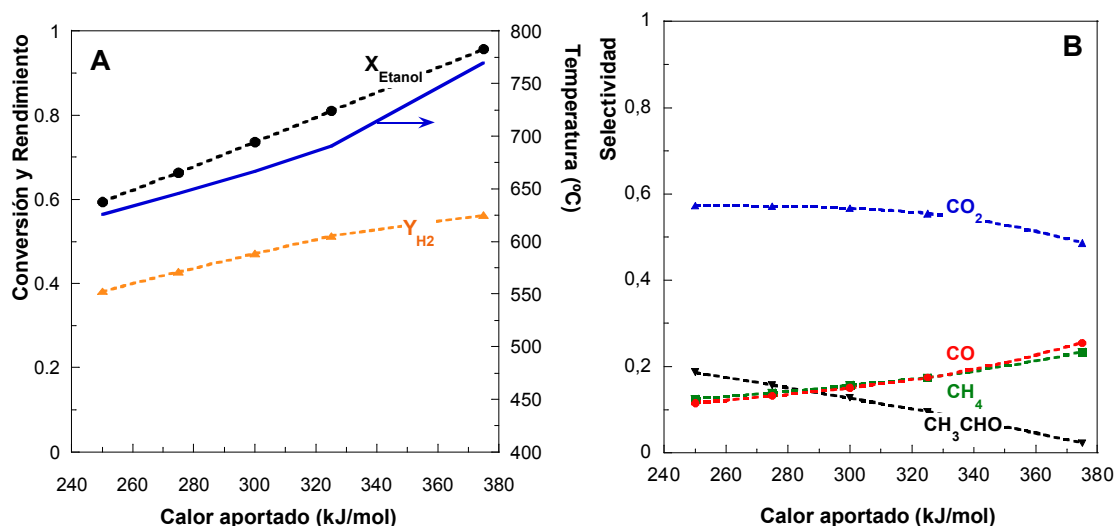


Figura 13. Efecto del calor aportado en: (A) la conversión de etanol, rendimiento a hidrógeno y temperatura a la salida; (B) la selectividad. Carga de catalizador = 1 mg/cm^2 y GHSV = 69.952 h^{-1} .

3.3.2 Efecto del tamaño y geometría del microcanal en el reformado de metano

Las simulaciones a escala de microcanal también han permitido investigar la influencia de la dimensión característica y la geometría del microcanal, para lo que se eligió la reacción de reformado de metano con vapor de agua (SRM), si bien ya se disponía de cierta experiencia en el grupo sobre el efecto de la dimensión característica en el reformado de metanol con vapor de agua [7]. La Figura 14 muestra los dos tipos de geometrías consideradas en esta parte del trabajo. Se trata de un pequeño bloque con 4 microcanales y otra con 2 microrrendijas. Para ambas geometrías se ha investigado el efecto de la dimensión característica, d .

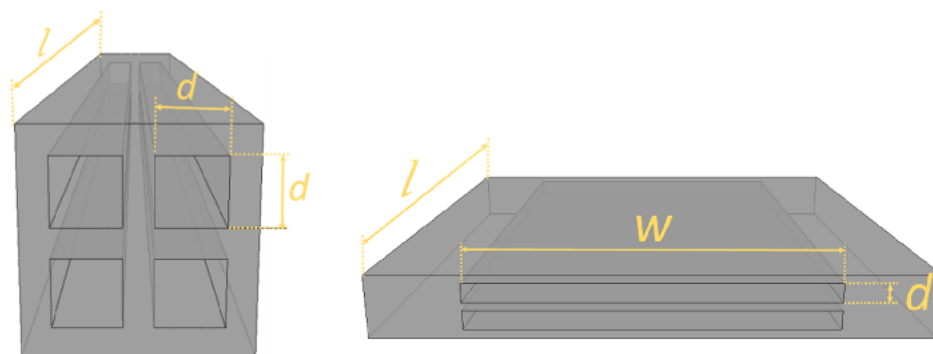


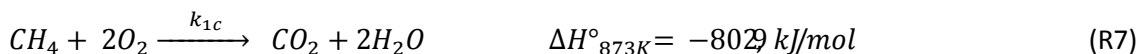
Figura 14. Geometrías consideradas para el reformado de metano.

A diferencia del caso del reformado del etanol en el que el calor se aportaba mediante un término de generación a través de las paredes del microreactor, en este caso, se ha planteado la integración térmica del proceso de reformado con el de la combustión del metano, aprovechando así una de las características más importantes de este tipo de dispositivos. Se cuenta así con microcanales o microrrendijas paralelas de modo que las dos reacciones tienen lugar en canales vecinos con transporte de calor desde el proceso exotérmico al endotérmico a través de las paredes del microreactor, que se considera de acero.

En los canales de reformado, además de la propia reacción de SRM (R5) se ha tenido en cuenta la reacción de desplazamiento de agua, WGS (R6):



Las expresiones y parámetros cinéticos de ambas reacciones sobre catalizador de níquel se han tomado de la literatura [8,9] se recogen en el Anexo. En el caso de la combustión de metano (R7) se planteó el empleo de un catalizador de paladio [10].



Teniendo en cuenta que el valor de referencia de este trabajo de tesis es un microcanal cuadrado de 0,7 mm de lado, en el estudio de la influencia de esta variable se han considerado valores que van desde 0,35 a 2,80 mm. En cuanto a la anchura de las microrrendijas (w), se ha ajustado su valor de manera que la superficie de pared sea equivalente a la de 10 microcanales de 0,7 mm de lado. En la Tabla 4 se recogen las dimensiones de los microcanales y microrrendijas consideradas, incluyendo también su relación de aspecto (altura/anchura).

Tabla 4. Dimensiones y características de los microcanales y microrrendijas

	d (mm)	w (mm)	Diámetro hidráulico (mm)	Superficie/Volumen (mm^{-1})	Relación de aspecto (d/w)
Microcanal	0,35	0,35	0,35	11,43	1
	0,7	0,7	0,7	5,71	1
	1,4	1,4	1,4	2,86	1
	2,8	2,8	2,8	1,43	1
Microrrendija	0,35	13,65	0,68	5,86	0,03
	0,70	13,30	1,33	3,01	0,05
	1,40	12,60	2,52	1,59	0,11
	2,80	11,20	4,48	0,89	0,25

En la tabla se pone de manifiesto la gran influencia que tiene la dimensión característica sobre la relación superficie/volumen lo que a su vez resulta de gran importancia para un reactor de pared catalítica ya que el catalizador se deposita sobre las paredes internas de los microcanales o microrrendijas. A su vez, los microcanales presentan una relación superficie/volumen mayor que las microrrendijas; la diferencia entre ambas geometrías se acentúa a medida que disminuye la dimensión característica.

En este estudio no se han tenido en cuenta las limitaciones a la difusión interna en el recubrimiento catalítico debido a su pequeño espesor (entre 10 y 20 μm) [11]. Esta misma suposición la hicieron Kölbl *et al.* [12] en un estudio de reformado de metanol con vapor de agua en un reactor de microcanales donde el catalizador de Pd-Zn/ZnO formaba una capa de 20 μm de espesor. Walter *et al.* [13], en un estudio experimental de reformado de metanol, observaron que los fenómenos de difusión interna para capas de catalizador de 5 a 20 μm de espesor eran despreciables. Evidentemente, el riesgo de que existan limitaciones de transporte es mucho mayor en el reformado de metano debido a las altas temperaturas de operación que conducen a unas cinéticas químicas muy rápidas. Así, Zafir y Gavrilidis [14] estimaron un factor de eficacia entre 0,25 y 0,6 para esta reacción en un reactor que contenía una capa de catalizador de 20 μm de espesor. Siendo conscientes de que los efectos de las limitaciones de la difusión interna podrían influir bajo las condiciones consideradas en este estudio, se considera que la suposición asumida no afecta significativamente a las conclusiones obtenidas sobre la influencia de la dimensión característica, que es el principal objetivo de esta parte del trabajo.

A continuación se presentan los resultados del efecto de la velocidad espacial para las distintas dimensiones. Se ha considerado que tanto la corriente de reformado como la de combustión entran al sistema a 600 °C, y la relación de caudales másicos de estas corrientes (m_R/m_C) se ha mantenido en 5,06 conforme a un trabajo previo del grupo [11]. Para poder realizar una comparación adecuada del efecto de la dimensión característica se han realizado dos conjuntos de simulaciones en las que se mantiene constante, por un lado, la velocidad espacial volumétrica, GHSV, y por otro, la velocidad espacial referida a la masa de catalizador, WHSV:

$$WHSV(h^{-1}) = \frac{\dot{m}}{W} = \frac{\dot{m}}{AS_{cat}} \quad (11)$$

Donde, W es la masa de catalizador empleada, S_{cat} es la masa de catalizador por unidad de superficie y A es el área interna del microcanal.

En la Figura 15 se puede observar la conversión media de metano a la salida del microrreactor en función de GHSV (Fig. 15 A), WHSV (Fig. 15 B) y del tamaño característico para el reformado de metano con vapor de agua en las condiciones indicadas.

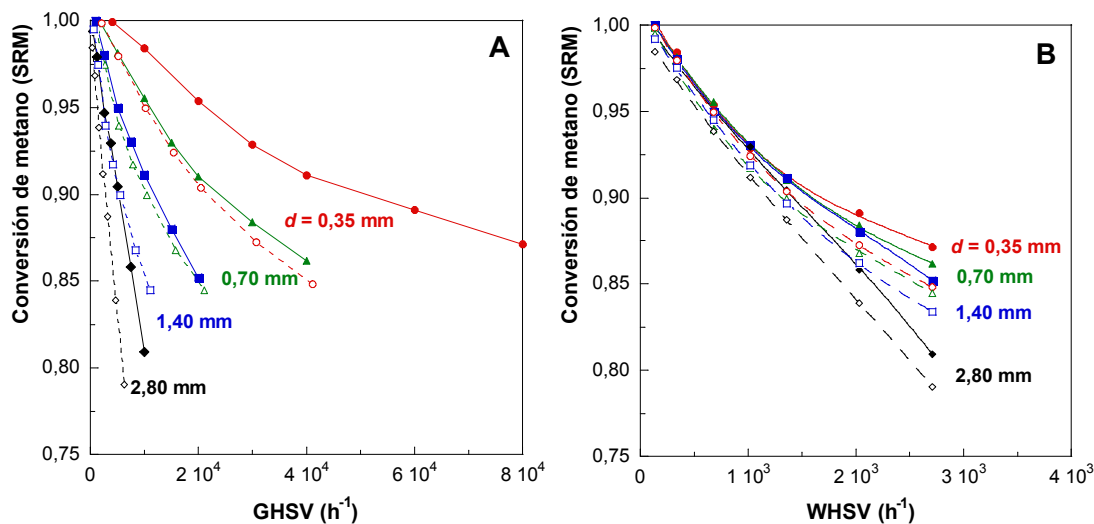


Figura 15. Efecto de la dimensión característica (d), la velocidad espacial volumétrica GHSV (A) y másica WHSV (B) sobre la conversión de metano a la salida del reactor. Leyenda: microcanales (—) y microrrendijas (---). Condiciones: $m_R/m_C = 5,06$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$.

Se observa que, sobre la base de la velocidad espacial volumétrica, la tendencia general es que, la conversión decrece notablemente a medida en que aumenta la dimensión característica y este efecto es más acusado cuanto mayor es GHSV. Para el caso de las rendijas, la conversión de metano es significativamente menor que para los microcanales para una GHSV dada. Las diferencias en el comportamiento entre las dos geometrías se hacen más importantes con el aumento de la velocidad espacial.

Cuando el análisis se hace en base a la velocidad espacial másica, las diferencias entre los resultados proporcionados por ambas geometrías se reducen mucho (Figura 15 B). Sin embargo, se aprecian tendencias similares, es decir, la conversión de metano aumenta al disminuir la

dimensión característica y además, los microcanales permiten obtener conversiones de metano mayores que las microrrendijas.

Las grandes diferencias de comportamiento entre las distintas geometrías y tamaños se pueden justificar, en principio, por las diferencias en la relación superficie/volumen de los dispositivos. Así, los resultados de la Figura 15 A muestran que la conversión a la salida es mayor en aquellos dispositivos en los que la relación superficie/volumen es más grande. Tal y como se ha indicado al comentar los resultados de la Tabla 4, la relación superficie/volumen es mayor para los microcanales que las microrrendijas y, en ambos casos, aumenta al disminuir la dimensión característica, lo que coincide con la variación de la conversión de metano. Obviamente, en un reactor de pared catalítica, al aumentar la relación entre la superficie de las paredes internas y el volumen del fluido, mejora el contacto y con ello la conversión para una GHSV dada. No obstante, al expresar la velocidad espacial como WHSV se corrigen las diferencias entre las relaciones superficie/volumen pero se siguen observando diferencias en cuanto a la conversión de metano, que continúa siendo mayor para los microcanales que para las microrrendijas y aumenta al disminuir la dimensión característica (Figura 15 B). Como se explicará más adelante, este comportamiento está relacionado con el desarrollo de perfiles de concentración a lo largo de la dimensión característica.

En cuanto a la influencia de la dimensión característica en la temperatura a salida del canal, en la Figura 16 se observa que la tendencia es opuesta a la conversión de metano. Así, la temperatura aumenta al aumentar la velocidad espacial y la dimensión característica.

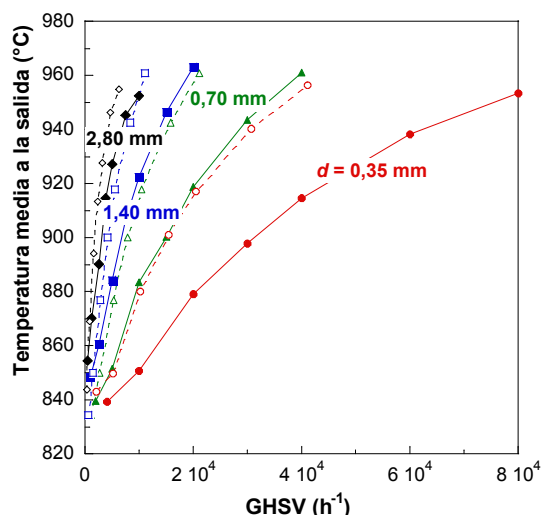


Figura 16. Efecto de la dimensión característica (d) y la velocidad espacial (GHSV) en la temperatura de salida del microreactor. Leyenda: microcanales (—) y microrrendijas (---). Condiciones: $m_R/m_C = 5,06$, $H_2O/CH_4 = 2$.

Como la conversión de la combustión del metano es prácticamente completa en todos los casos y en todas las simulaciones se ha mantenido constante la relación de caudales másicos de las corrientes de reformado y de combustión, se puede considerar que el calor aportado por mol de metano alimentado al microreactor es el mismo en todos los casos. Por consiguiente, la temperatura a la salida aumenta en la medida en que la conversión de la reacción de reformado disminuye puesto que se consume menos energía en el proceso endotérmico, dando como resultado una mayor cantidad de energía disponible como calor sensible.

La temperatura media a la salida de la reacción de combustión es siempre mayor que a la salida del reformado de conformidad con el gradiente de temperatura que garantiza la transmisión de calor de la reacción exotérmica a la endotérmica. La diferencia entre estas dos temperaturas es muy pequeña pero aumenta con la velocidad espacial y la dimensión característica en la medida en la que la conversión de la reacción de reformado disminuye.

También se ha evaluado el efecto sobre la relación H_2/CO a la salida cuyo valor teórico para la reacción de reformado con vapor de agua del metano es 3. Los valores superiores son debidos a la contribución de la reacción de WGS que produce H_2 y consume CO . Tal y como se muestra

en la Figura 17, la relación H_2/CO se encuentra entre 3,9 y 4, que es un intervalo de valores típico cuando se utilizan corrientes de alimentación con una relación H_2O/CH_4 igual a 2 [11].

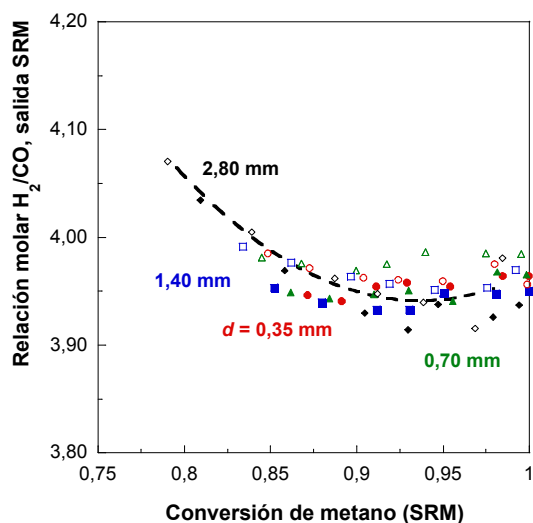


Figura 17. Efecto de la dimensión característica en la relación molar H_2/CO . Leyenda: microcanales, símbolos llenos y microrrendijas, símbolos huecos.

La relación H_2/CO presenta un mínimo suave con la conversión del metano. Este hecho puede entenderse como resultado de los efectos contrapuestos de la conversión de SRM y la temperatura en la reacción de WGS. De hecho, para una conversión de SRM relativamente baja, la relación H_2/CO es alta. Esto se puede atribuir a un menor consumo de agua a bajas conversiones de metano, que a su vez, favorece la reacción de WGS, debido a la mayor concentración de agua resultante. Pero a medida que aumenta la conversión de reformado la concentración de agua disminuye, al igual que la relación H_2/CO , por verse perjudicada la reacción de WGS. Según lo discutido previamente, la temperatura disminuye con la conversión de SRM debido al mayor consumo de energía por parte de la reacción de reformado lo que se traduce en un aumento de la relación H_2/CO ya que la reacción de WGS es reversible exotérmica.

Tal y como se ha discutido anteriormente, las limitaciones al transporte de los componentes de la mezcla de reacción podrían tener alguna influencia en el comportamiento del microrreactor. En el análisis de los reactores de microcanales de pared catalítica, es habitual asumir que la

reacción ocurre en la pared interna del canal sin limitaciones de difusión interna en la película catalítica debido a su pequeño espesor. Sin embargo, en las condiciones de régimen de flujo laminar bajo las que operan estos dispositivos, el transporte de las especies reaccionantes desde el seno del microcanal hasta la superficie interna de sus paredes se desarrolla esencialmente por difusión molecular. De forma similar pero en sentido contrario tiene lugar el transporte de los productos de la reacción hasta el seno del fluido en el interior de los microcanales. Con el fin de analizar cómo influyen el tamaño y la geometría del canal en los fenómenos de difusión externa, se ha estudiado los perfiles de concentración de CH_4 en la fase gas.

En la Figura 18 se muestra los perfiles transversales de la fracción molar de CH_4 (y_{CH_4}) normalizada con respecto a su valor de entrada al canal (y_{CH_4e}) para distintas posiciones longitudinales en los microcanales con dimensiones características de 0,7 y 2,8 mm. Se puede observar que la concentración de metano disminuye a lo largo del microcanal y es mayor en el centro que en las paredes, lo que es coherente con el hecho de que el metano es un reactivo. El perfil de concentraciones se va suavizando a lo largo del canal pero es bastante más pronunciado en el canal de 2,8 mm que el de 0,7 mm como resultado de un mayor efecto de la resistencia al transporte de materia en el microcanal de mayor tamaño.

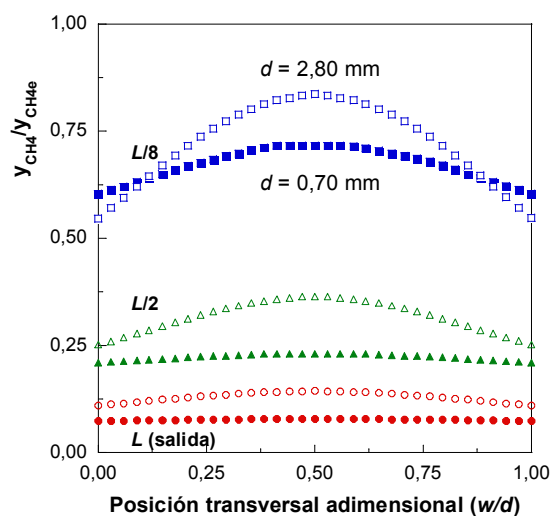


Figura 18. Evolución de la fracción molar de CH_4 normalizada a lo ancho de microcanales de 0,7 y 2,8 mm con $\text{WHSV} = 2708 \text{ h}^{-1}$; $\text{GHSV} = 40.000 \text{ h}^{-1}$ ($d = 0,7 \text{ mm}$) y $\text{GHSV} = 10.000 \text{ h}^{-1}$ ($d = 2,8 \text{ mm}$).

Este mismo efecto se ve con más claridad en la Figura 19 en la cual se muestra la concentración de metano a lo largo de la longitud de los canales, de nuevo en diferentes posiciones a lo ancho de éstos que van desde el centro hasta prácticamente entrar en contacto con la pared. Los perfiles de concentración transversales son más acusados en la zona de entrada donde la concentración de reactivo y con ello la velocidad de reacción es mayor. De la misma manera, la concentración es mayor en el centro del canal, efecto que es mucho más acusado para el canal de 2,8 mm.

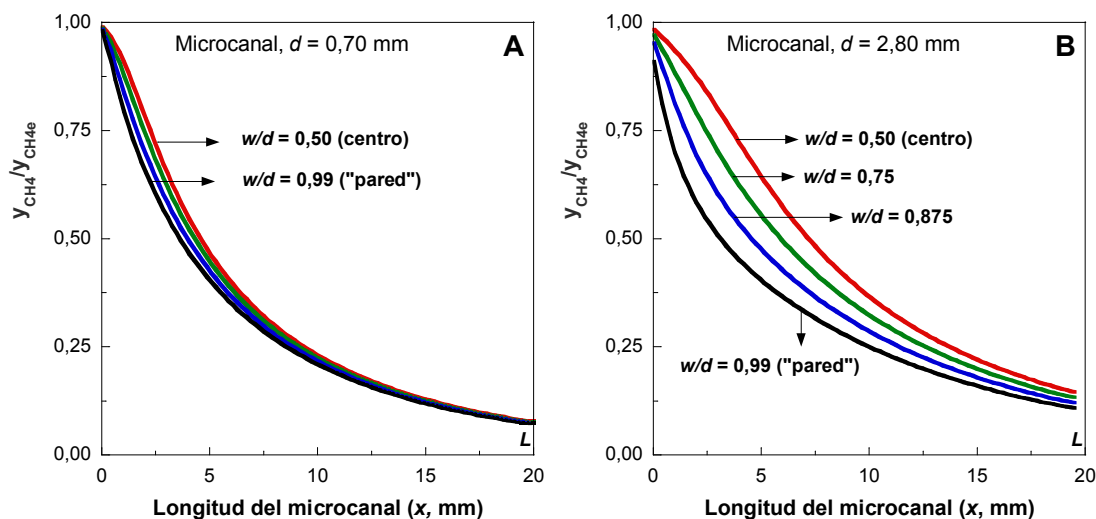


Figura 19. Evolución de la concentración de CH_4 a lo largo de la longitud de microcanales para distintas posiciones transversales con $\text{WHSV} = 2708 \text{ h}^{-1}$; $\text{GHSV} = 40.000 \text{ h}^{-1}$ ($d = 0,7 \text{ mm}$) y $\text{GHSV} = 10.000 \text{ h}^{-1}$ ($d = 2,8 \text{ mm}$).

Comparando los microcanales con las microrrendijas para el mismo valor de WHSV , se puede observar en las Figura 20 y Figura 21 que los perfiles de concentración transversales que se establecen son más intensos en estas últimas. La mayor intensidad de los perfiles se debe al hecho de que en los microcanales de sección cuadrada la anchura y la altura están en escala submilimétrica mientras que en las microrrendijas la anchura (13,3 mm) es un orden de magnitud mayor que la altura (0,7 mm) dando como resultado unas limitaciones de transporte

transversales más acusadas. También en este caso, los perfiles de concentración son más pronunciados para la mayor dimensión característica.

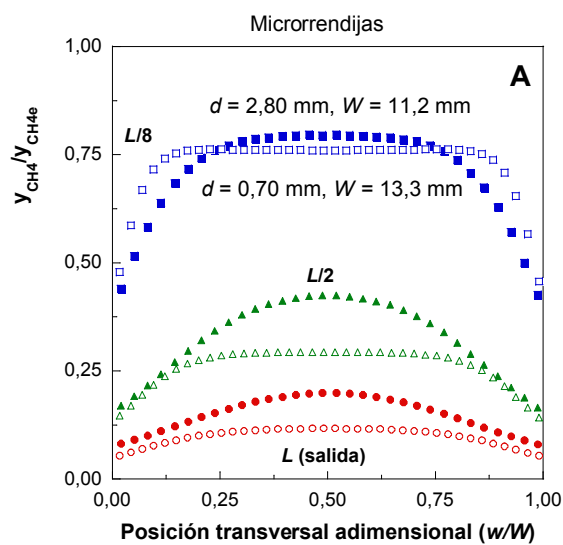


Figura 20. Evolución de la concentración de CH_4 a lo ancho de microrrendijas de 0,7 y 2,8 mm con $\text{WHSV} = 2708 \text{ h}^{-1}$; $\text{GHSV} = 21.048 \text{ h}^{-1}$ ($d = 0,7 \text{ mm}$) y $\text{GHSV} = 6.249 \text{ h}^{-1}$ ($d = 2,8 \text{ mm}$).

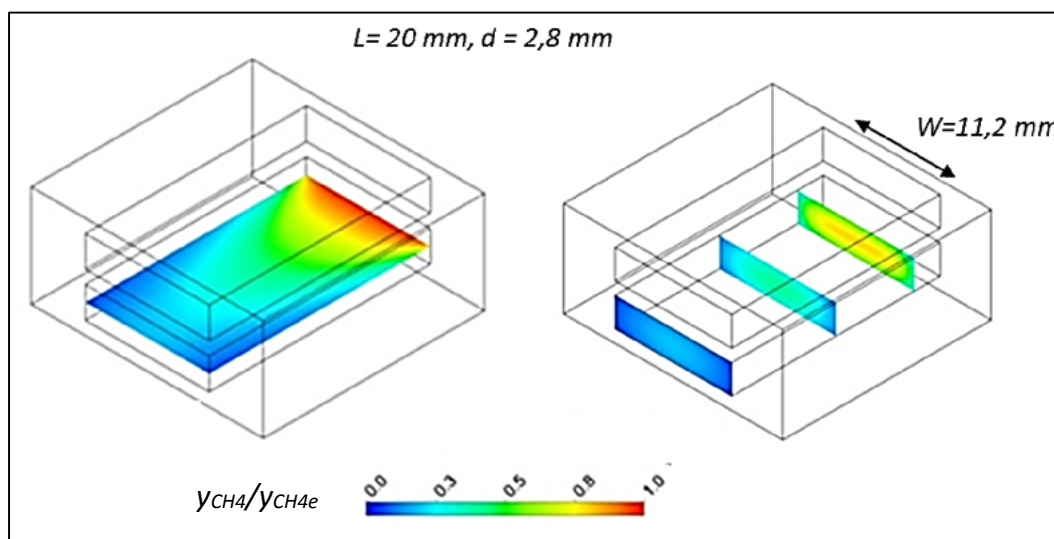


Figura 21. Mapas de concentración de CH_4 en microrrendijas de 2,8 mm con $\text{WHSV} = 2708 \text{ h}^{-1}$ ($\text{GHSV} = 6.249 \text{ h}^{-1}$).

En la Figura 22, se muestra la evolución de la temperatura en los microcanales de SRM de 0,7 mm (A) y 2,8 mm (B) correspondientes a los casos recogidos en la Figura 19.

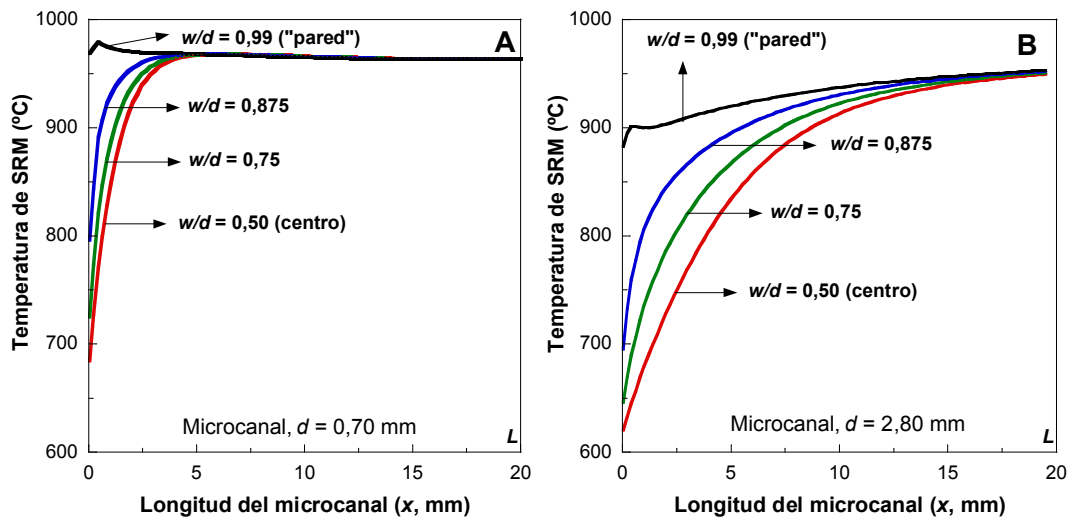


Figura 22. Evolución de la temperatura de reformado a lo largo de la longitud para microcanal de 0,7 (A) y 2,8 mm (B) en las posiciones indicadas.

Se puede decir que para el caso del canal de 0,7 mm (Figura 22 A), los perfiles transversales de temperatura son prácticamente despreciables. A partir de 1/4 de la longitud del canal la temperatura apenas cambia y el reformado transcurre prácticamente isoterma. En cambio, para el caso del canal de 2,8 mm el perfil de temperaturas es más marcado y varía en las primeras tres cuartas partes del canal (Figura 22 B). En ambos casos, se desarrollan perfiles muy importantes cerca de la entrada al canal. La temperatura es muy alta cerca de la pared del canal debido a la proximidad de los canales de combustión de metano mientras que es menor en el centro del canal.

Para el caso de las microrrendijas, el efecto de la transferencia de calor se muestra en forma de contornos de colores. En la Figura 23 (A-C) se puede observar la temperatura en el bloque de

acero y en un plano central en las regiones fluidicas de combustión y reformado, respectivamente. La máxima diferencia de temperatura en el bloque es de alrededor de 80 °C que no es un valor excesivo. En lo que se refiere dominio de combustión de metano, la temperatura experimenta un pico en torno a 1060 °C mientras que la temperatura a la salida es de 967 °C. En el caso del dominio de reformado, los perfiles de temperatura son más suaves y la reacción transcurre a unos 959 °C en la mayor parte del dominio.

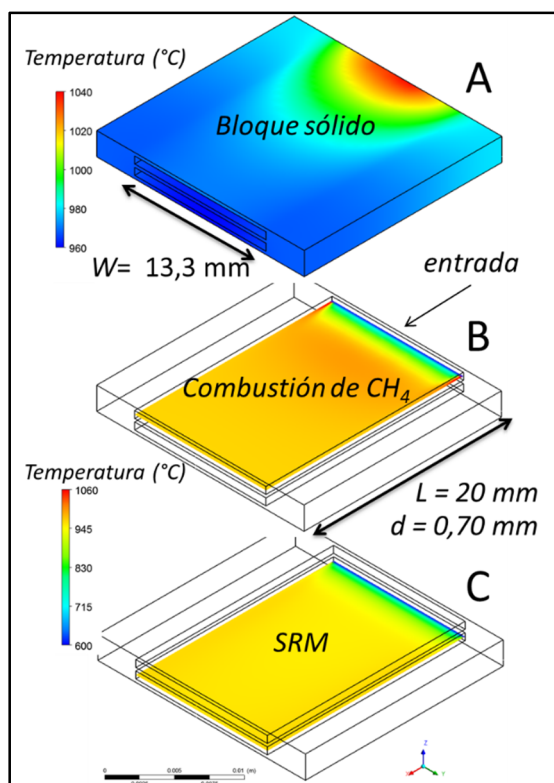


Figura 23. Temperatura en el bloque sólido (A) y en un plano central de la combustión del metano (B) y de SRM (C) de la microrrendija de 0,7 mm ($GHSV_{SRM} = 21.048 \text{ h}^{-1}$).

Al considerar estos resultados para una microrrendija de 2,80 mm, los perfiles de temperatura cambian levemente. Tal como se puede observar en la Figura 24, la diferencia de temperatura máxima en el bloque sólido, es de alrededor de 20 °C, que es algo menor que lo encontrado para la microrrendija de 0,7 mm. Sin embargo, los perfiles de temperatura en las regiones fluidicas

son más acusadas al aumentar la dimensión del canal a 2,8 mm. En el caso de la reacción de combustión de metano, aparecen puntos calientes cerca de las paredes, mientras que la temperatura de combustión media a la salida es 978 °C. En el dominio de reformado, aparecen perfiles de temperatura transversales a lo largo de la primera mitad de la microrrendija. A partir de este punto, la reacción de reformado progresa casi isotérmicamente a unos 955 °C.

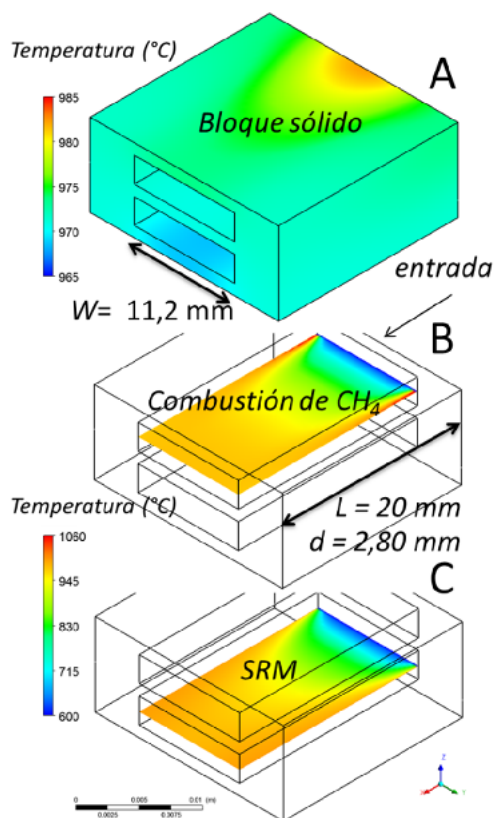


Figura 24. Perfiles de temperatura en el bloque sólido (A) y en el plano central para la combustión de metano (B) y SRM (C) para microrrendijas de 2,8 mm ($\text{GSHV}_{\text{SRM}} = 6.249 \text{ h}^{-1}$).

A la vista de estos resultados, es razonable atribuir el descenso de eficacia en los microrreactores al aumentar la dimensión característica al aumento de las limitaciones a la transferencia de calor y materia.

Zanfir y Gavriilidis [14] también encontraron gradientes transversales de temperatura y composición en un estudio 2D de la reacción de SRM acoplada a la combustión de metano en un reactor catalítico de placas. El efecto de las limitaciones de transporte se evaluó mediante el número adimensional de Fourier (Fo) másico, que es una función de la posición axial (x) y se puede utilizar para evaluar si las moléculas de metano tienen el suficiente tiempo para alcanzar la pared catalítica desde el centro del canal antes de salir del reactor [14]:

$$Fo = \frac{L-x}{u_x} \cdot \frac{D_{CH_4}(x)}{(d/2)^2} \quad (12)$$

Donde L es la longitud del canal o placa (20 mm), u_x es la velocidad axial del gas y $D_{CH_4}(x)$ es el coeficiente de difusión molecular del metano en la posición axial considerada. Números de Fo mayores que 1 ($\ln Fo > 0$) indican que las moléculas del reactivo tienen tiempo suficiente para alcanzar la pared antes de salir del microreactor.

En la Figura 25 se muestran los valores de $\ln Fo$ a lo largo de los microcanales con dimensiones características de 0,7 y 2,8 mm para varias velocidades espaciales.

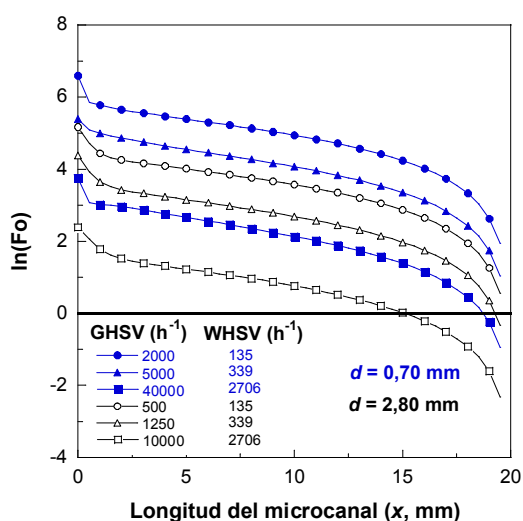


Figura 25. Evolución del número de Fourier másico a lo largo de la longitud del microcanal de reformado. Leyenda: en azul, canal de 0,7 mm; en negro de 2,8 mm.

Como es natural, Fo decrece a lo largo del canal y, para un determinado tamaño, disminuye al aumentar la GHSV debido al aumento de la velocidad axial. Sin embargo, los números de Fo son significativamente mayores para el microcanal de 0,7 mm, lo que significa que para esta longitud característica las limitaciones a la difusión externa son poco importantes. Por lo tanto, se puede decir que en el intervalo de trabajo no hay prácticamente limitaciones a la difusión externa en canales de 0,7 mm. Incluso para el microcanal de 2,8 mm, sólo se han obtenido números de Fo menores de 1 ($\ln Fo < 0$) en longitudes de canal avanzadas y velocidades espaciales elevadas.

Para el caso de las microrrendijas, el número de Fo másico también puede calcularse tomando como referencia la anchura de la microrrendija, lo que en este caso se ha denominado número de Fourier másico transversal, $Fo_{transversal}$:

$$Fo_{transversal} = \frac{L-x}{u_x} \cdot \frac{D_{CH}(x)}{(W/2)^2} \quad (13)$$

donde W es la anchura de la microrrendija.

En la Figura 26 se presenta ambos números de Fo másicos para el caso de la microrrendija de 2,8 mm. Tal y como se esperaba, el número de Fo transversal es menor que el número de Fo basado en la altura del canal. Para la GHSV más alta considerada (6.249 h^{-1}), $Fo_{transversal}$ es menor que 1 incluso a la entrada de la microrrendija. Esto ilustra las fuertes limitaciones de transporte existentes en estas geometrías y que son responsables de un peor comportamiento comparado con los microcanales de sección cuadrada.

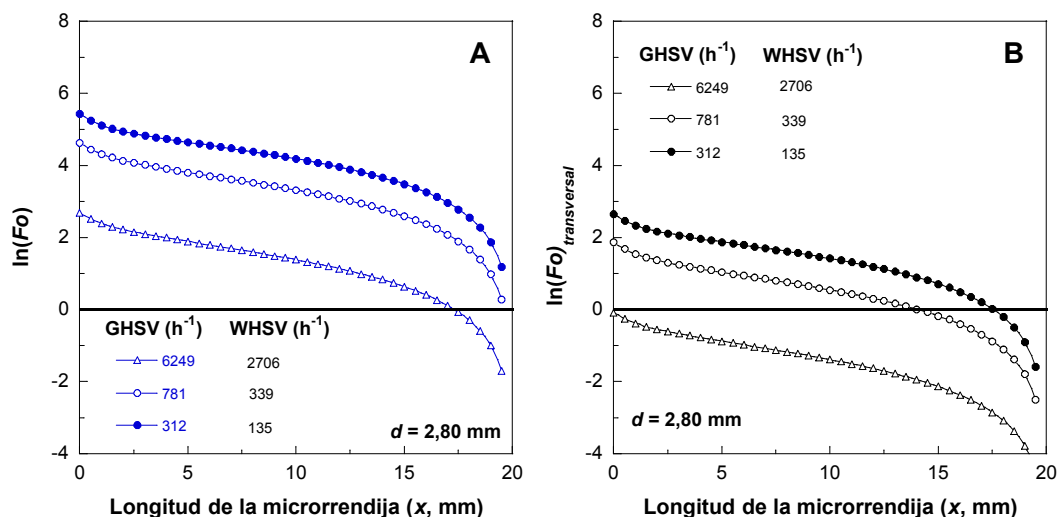


Figura 26. Número de Fourier másico a lo largo de las microrrendijas de SRM de 2,8 mm.

Renken y Kiwi-Minsker [15] analizaron exhaustivamente diversos aspectos de los reactores catalíticos microestructurados. En lo que respecta a los reactores de pared catalítica, además de las limitaciones difusionales, los autores también hacen hincapié en la importancia del modelo de flujo. De hecho, en el régimen laminar que, por lo general, prevalece en la operación de los microrreactores, la difusión radial favorece la mezcla, mientras que la difusión en la dirección axial intensifica el perfil de velocidad parabólico ensanchando la distribución de tiempos de residencia, lo que afecta generalmente de forma negativa al rendimiento del reactor.

La dispersión axial se caracteriza por el número adimensional de Bodenstein (Bo) que para los microcanales se puede calcular como sigue:

$$Bo = 200 \tau \cdot \frac{D_{CH_4}}{d_h^2} \quad (14)$$

Donde τ es el tiempo de residencia medio del fluido y d_h el diámetro hidráulico.

Los números de Bo también han sido calculados para los microcanales y las microrrendijas utilizados en este estudio, bajo las condiciones más desfavorables: altas GHSV, τ bajos y a una temperatura media de 900 °C. Para canales de 0,7 mm y GHSV de 40.000 h^{-1} se encuentra que Bo está en torno a 10.650 mientras que para los de 2,8 mm y velocidades de 10.000 h^{-1} presenta un valor de 2.660. Estos valores son mucho mayores que 100 y por consiguiente, los efectos de dispersión axial no son importantes [15]. Para el caso de las microrrendijas, también se han calculado los números de Bo . Los valores obtenidos son aproximadamente la mitad de los encontrados para los microcanales correspondientes por lo que, los efectos de dispersión axial son también despreciables.

Los números de Reynolds (Re) medios para estos casos son 24 y 17, por lo que el régimen de flujo es claramente laminar. No obstante, tal y como se ilustra en la Figura 27 para el canal de 2,8 mm y Re igual a 17, se puede observar una zona afectada por los efectos de entrada relativamente importante (aproximadamente la mitad de la longitud del canal). También para el canal de 0,7 mm y para las microrrendijas se ha encontrado un desarrollo de flujo similar.

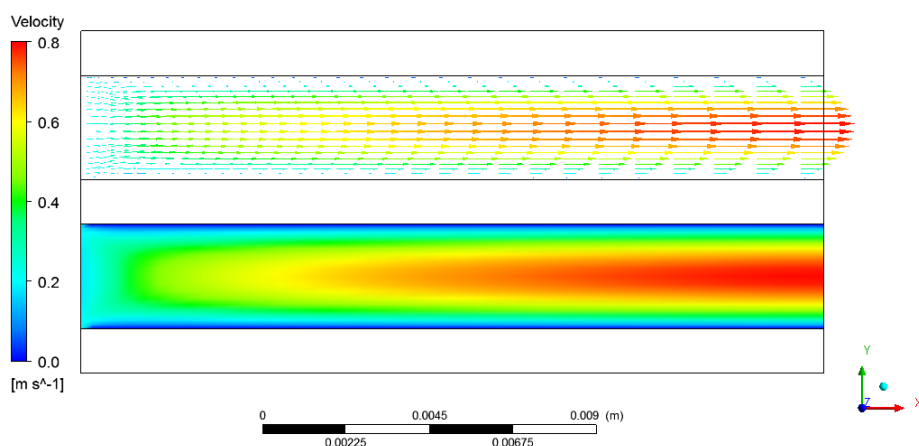
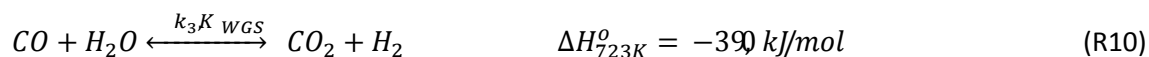
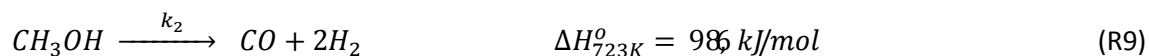
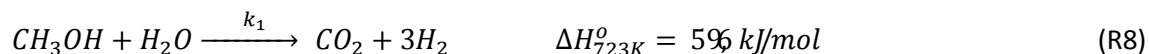


Figura 27. Perfiles de velocidad en el plano central del microcanal de 2,80 mm a una GHSV de 10.000 h^{-1} .

3.3.3 Reformado de metanol: Distribución del flujo a un microrreactor

Hasta ahora los resultados presentados se han obtenido considerando uno o varios microcanales como representativos del conjunto del microrreactor. En este apartado se va a realizar un análisis a una escala superior, la del bloque o microrreactor. En primer lugar se estudiarán los efectos de la distribución del flujo para un modelo físico consistente en un reactor de 100 microcanales o de 10 microrrendijas donde el fluido que constituye la alimentación accede a los canales a través de unas cámaras de distribución de flujo o precámaras, tal y como se ha descrito en el apartado 3.2. En el apartado 3.3.4 se abordarán los efectos de las pérdidas de calor desde estos microrreactores.

El sistema considerado corresponde al reformado de metanol con vapor de agua. Este sistema ha sido estudiado en colaboración con el grupo del Prof. Mario Montes de la UPV/EHU, que nos proporcionó datos experimentales empleando un catalizador de Pd/ZnO. El esquema de reacciones considerado para el ajuste cinético de los datos experimentales es el siguiente:



Las ecuaciones cinéticas obtenidas y los correspondientes parámetros cinéticos se recogen en el Anexo.

Dado el pequeño volumen de un canal individual, para producir cantidades de producto sustanciales es necesario que los microrreactores estén constituidos por gran cantidad de canales a los cuales el reactante llega a través de unas cámaras de distribución de flujo. Un diseño inadecuado de estas cámaras puede conducir a una deficiente distribución de tiempos de residencia lo que repercute negativamente en el rendimiento y/o selectividad de los

procesos. Si además las reacciones presentan efectos térmicos muy fuertes, una distribución de flujo irregular puede favorecer la formación de perfiles de temperatura no deseados con incluso generación de puntos calientes y/o extinción de reacciones.

El estudio de la influencia del diseño de la precámara en la distribución de flujo tanto para un bloque de 100 microcanales como de 10 microrrendijas, se ha realizado en condiciones isotermas para poder prescindir de las ecuaciones de transporte de energía en los diferentes dominios y así reducir el esfuerzo computacional. Se han analizado varios tipos de cámaras de distribución, variando el ángulo de expansión (α) del elemento difusor y la longitud de la cámara prismática que permite su unión con el bloque tal y como se ha descrito en el apartado 3.2 (Figura 5 y Figura 6). El ángulo de expansión ha sido introducido por Rebrov *et al.* [16] para caracterizar las cámaras de distribución de flujo. Estos autores encontraron que es necesario un valor suficientemente bajo del ángulo de expansión para alcanzar una distribución de flujo homogénea; en caso contrario, se produce un efecto chorro (*jet flow*), de manera que el fluido impacta con el bloque del reactor creando caminos preferenciales.

En la Figura 28 se comparan los resultados proporcionados por los diseños denominados DH1 y DH3, correspondiendo este último a un caso extremo con el ángulo de expansión más alto posible (180°). En la figura se incluyen, por un lado, los vectores de velocidad en un plano central paralelo a la dirección del flujo y, por otro, los valores de conversión de metanol en un plano central perpendicular al flujo.

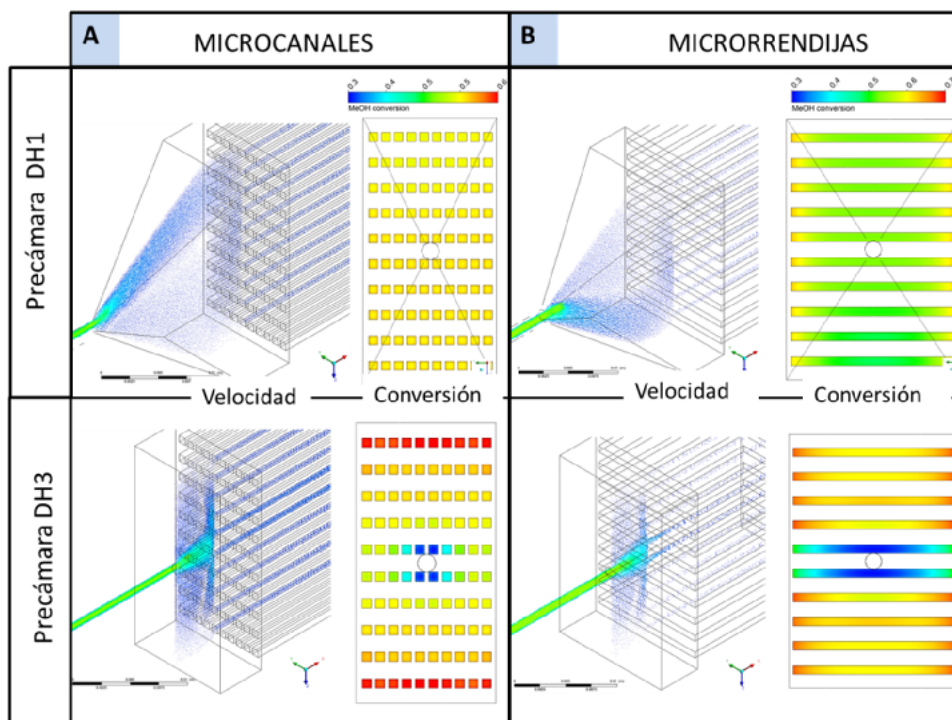


Figura 28. Vectores de velocidad en un plano central y paralelo a la dirección del flujo; Conversión de metanol en un plano central y perpendicular al flujo. Condiciones: GHSV = 20.000 h⁻¹, S/C = 1,25, T = 375 °C.

Se puede ver que mientras el diseño DH1 proporciona una distribución de flujo prácticamente homogénea, en el caso DH3, el flujo se concentra en los canales y rendijas sobre las que impacta directamente la corriente de chorro que crea la corriente de alimentación. Como resultado, el tiempo de residencia del fluido es considerablemente más corto en los microcanales y las microrrendijas centrales que en los de la periferia y con ello, la conversión de metanol es significativamente menor en los microconductos localizados en frente del tubo de entrada.

También se puede ver que la influencia de la cámara de distribución en los microcanales y las microrrendijas es considerablemente diferente. En el caso del diseño DH3 para microcanales, las filas de la parte superior e inferior, las más alejadas del tubo de acceso, se caracterizan por

presentar unas velocidades de flujo menores al resto. En el caso de las microrrendijas, salvo las dos rendijas centrales, el resto se comportan de forma similar. Esto se debe a que la fracción del volumen hueco correspondiente a los microconductos centrales afectados por velocidades de flujo comparativamente altas es considerablemente mayor en el caso de las microrrendijas, alrededor del 20%, que en el de los microcanales, 4-10%.

La Figura 29 recoge influencia de la geometría de la cámara de acceso en el rendimiento a hidrógeno, Y_{H_2} de la reacción de reformado de metanol. Se han incluido como referencia los resultados obtenidos con un único microconducto. Se puede observar que con independencia de la geometría, Y_{H_2} aumenta con la temperatura de reacción y con el descenso de GHSV, ya que estas condiciones conducen a una mayor conversión de metanol. Con respecto a la influencia de la cámara de acceso, en el caso de los microcanales se observa un efecto limitado: la deficiente distribución de flujo de la cámara DH3 da lugar a rendimientos de hidrógeno tan solo ligeramente más bajos a altas temperaturas y velocidades espaciales. En efecto, a pesar de que el flujo de chorro ocasionado es muy llamativo, afecta a un número de canales pequeño y se produce una cierta compensación entre los conductos con mayor y menor tiempo de residencia. El comportamiento global de los microrreactores con 100 microcanales a los cuales el fluido accede con las cámaras de acceso DH1-DH4 es prácticamente idéntico al de un microcanal. Esto tiene una importante consecuencia práctica en los estudios de modelado y simulación ya que el estudio de un solo microcanal permite obtener resultados representativos del conjunto del reactor de manera muy rápida y con un esfuerzo computacional relativamente bajo.

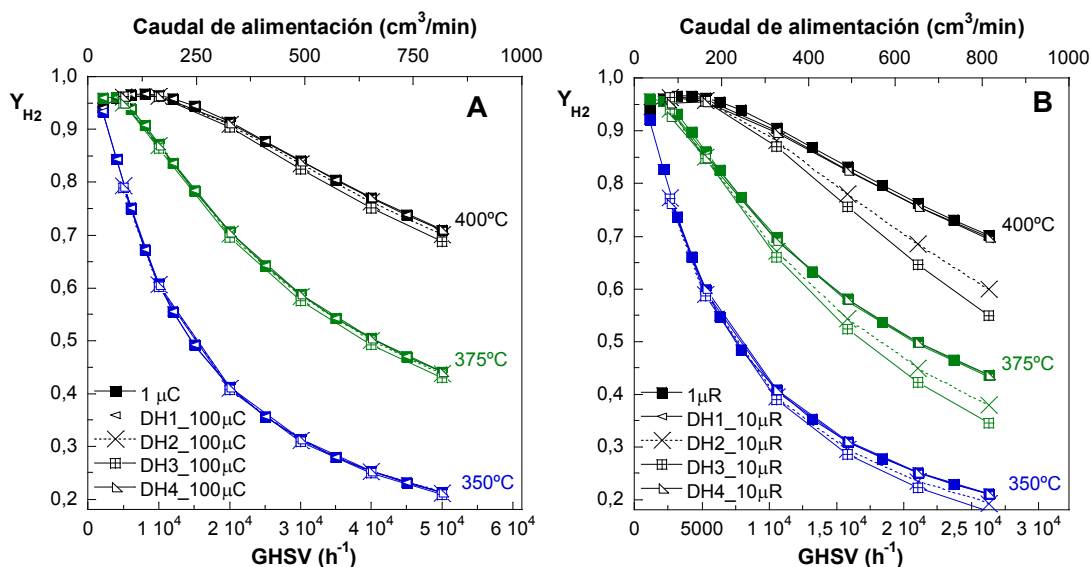


Figura 29. Rendimiento a H_2 durante el reformado de metanol con vapor de agua para el reactor de microcanales (A) y microrrendijas (B) empleando diferentes diseños de la cámara de acceso.

Respecto a las microrrendijas, la Figura 29 B muestra que una sola microrrendijas y el microrreactor con las cámaras DH1 y DH4 dan resultados similares. En cambio, el diseño DH2, y especialmente el DH3, producen un efecto negativo en el comportamiento del microrreactor, dando lugar a rendimientos de hidrógeno menores. Este comportamiento es más pronunciado a medida en que la temperatura y la velocidad espacial aumentan. Como se ha mencionado, en el caso de las microrrendijas, una mayor proporción del volumen está afectado por el efecto chorro en comparación con los microcanales, lo que explica que el bloque de microrrendijas esté más afectado por la geometría de la cámara de acceso.

3.3.4 Reformado de metanol en microrreactores no adiabáticos. Pérdidas de calor

Hasta este momento, en este trabajo se han venido considerado sistemas adiabáticos, es decir, sin considerar las pérdidas de calor asociadas a los procesadores de combustible que de acuerdo con Shah y Besser pueden suponer hasta un 75 % del calor que es necesario aportar al microrreactor en reacciones de reformado [17,18].

Se ha llevado a cabo un estudio del alcance de las pérdidas de calor suponiendo únicamente un mecanismo de transmisión de calor por convección a una atmósfera que se encuentra a 30 °C. Las pérdidas por radiación se han despreciado en este estudio debido a las relativamente bajas temperaturas que implica el reformado de metanol aunque algunos estudios realizados indican que la radiación puede contribuir en alrededor del 25% a las pérdidas de calor [17,18]. Se ha empleado un microrreactor de 100 microcanales con la cámara distribuidora DH1 (ver la Figura 5). En este modelo se han incluido en el bloque sólido 6 puntos donde se genera calor para así sustentar la reacción de reformado emulando la presencia de cartuchos calefactores eléctricos en lugar del acoplamiento con un proceso exotérmico (véase Anexo) con el fin de ahorrar tiempo de cálculo.

El calor suministrado se ha calculado basándonos en la energía mínima requerida para reformar la totalidad del metanol alimentado, así:

$$Q_{calor} = F_{CH_3OH} \cdot \Delta H_1 \cdot F_Q \quad (15)$$

Donde, F_{CH_3OH} (mol/s) es el caudal molar de metanol en la alimentación, y $\Delta H_1 = 59,6$ kJ/mol es el calor de la reacción de reformado. F_Q es un factor que tiene en cuenta la energía extra requerida para calentar la corriente de alimentación desde la temperatura de entrada, 200 °C, hasta la temperatura de reacción, aportar energía para compensar la contribución de la reacción de descomposición del metanol que es energéticamente más demandante ($\Delta H_2 = 98,6$ kJ/mol) que la de reformado y, fundamentalmente, para compensar las pérdidas de calor.

La Figura 30 muestra la evolución de la conversión de metanol (A) y el rendimiento a H_2 (B) a la salida del microrreactor en función del valor del coeficiente de transmisión de calor (h) entre la superficie externa del microrreactor y el aire circundante. Un valor de h igual a 0 corresponde a un microrreactor idealmente aislado (adiabático). Por otro lado, $5 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ es un valor típico para la convección natural [19]. Se ha adoptado un valor de $2 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ para lo que podría corresponder a un microdispositivo insuficientemente aislado, mientras que $10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ se ha considerado como una aproximación a los efectos del incremento de área de pérdidas de calor por ejemplo el asociado a las conexiones, tuberías, etc.

En el caso del reactor adiabático, es necesario aportar entre 2,5 y 3 veces el calor correspondiente al reformado de metanol para alcanzar las temperaturas que garantizan altas conversiones. Además este valor aumenta ligeramente con la velocidad espacial. En presencia de pérdidas de calor, la energía necesaria es obviamente mayor (véase la Figura 30): para $h = 2 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ se requiere un valor F_Q cercano a 3,5 para obtener una conversión completa con $\text{GHSV} = 5.000 \text{ h}^{-1}$; F_Q aumenta hasta 5,5 para $h = 5 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ y para $h = 10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$, la demanda energética puede ser hasta 9 veces mayor que la que correspondería si se consideraría solamente el calor necesario para la reacción de reformado. Para obtener conversiones de metanol dentro del intervalo 0,96-0,99 con $h = 5 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$, las pérdidas de calor suponen hasta 84% del suministro de energía a $\text{GHSV} = 5.000 \text{ h}^{-1}$ y hasta un 27 % para $\text{GHSV} = 10.000 \text{ h}^{-1}$. Claramente la importancia relativa de las pérdidas de calor aumenta al disminuir la velocidad espacial debido a que se mantienen relativamente constantes al depender de la temperatura de la superficie externa, mientras que la magnitud de la energía total implicada disminuye al disminuir el caudal alimentado (menor GHSV).

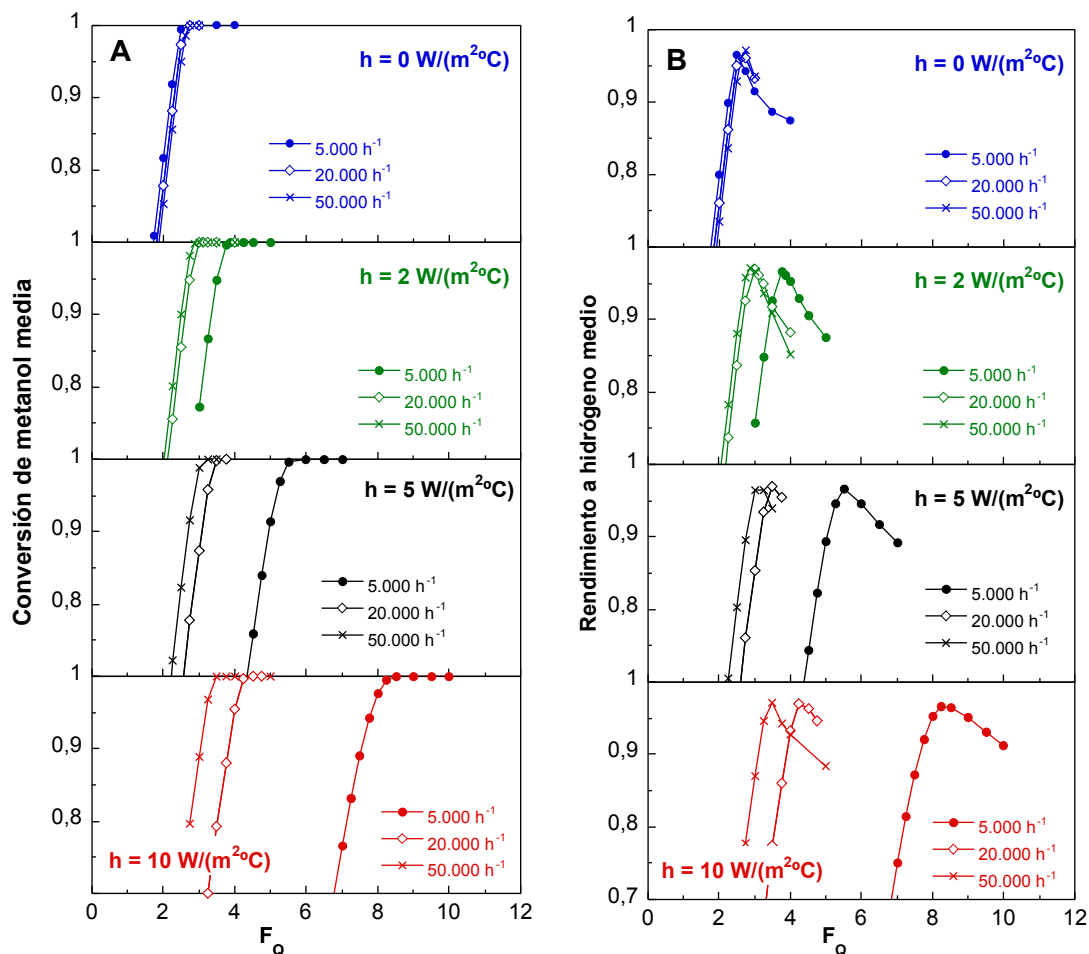


Figura 30. Conversión de metanol (A) y rendimiento a H_2 (B) en un reactor de reformado de 100 microcanales en función del factor de aporte de energía (F_Q), el coeficiente de transmisión de calor (h) y la velocidad espacial.

En la Figura 30 B se observa como el rendimiento a hidrógeno presenta un máximo cuando se realiza un aporte de energía adecuado. Si se añade calor en exceso, la temperatura aumenta y el rendimiento disminuye por el efecto de la reacción de WGS inversa, que consume hidrógeno y está favorecida a altas temperaturas.

Finalmente, en la Figura 31 se muestra el mapa de temperaturas en el bloque sólido ($h = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$) y en un plano central del dominio fluido para GHSV de 5.000 h^{-1} y 50.000 h^{-1} con

valores de F_Q de 9 y 3,5, respectivamente, que son los que garantizan una conversión de metanol superior a 0,99.

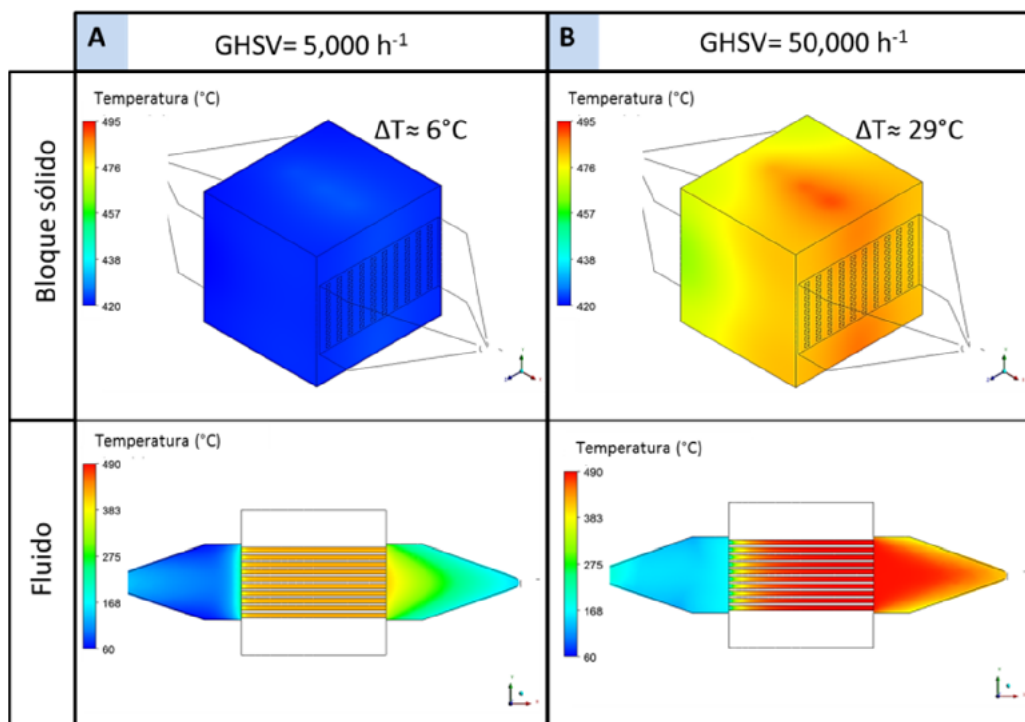


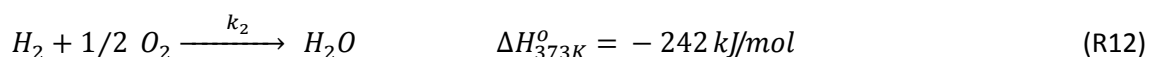
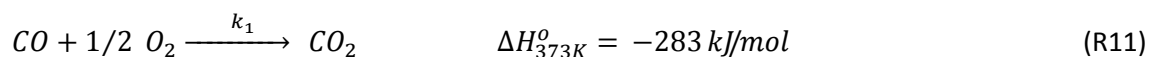
Figura 31. Perfil de temperatura en un reactor de 100 microcanales con $h = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$ y con valores de F_Q de 9 para GHSV de 5.000 h^{-1} (A) y de 3,5 para 50.000 h^{-1} (B).

Se observa que el sistema presenta una notable isothermicidad, en especial en el fluido que circula por los microcanales, siendo la región de entrada donde los cambios de temperatura son más pronunciados. En el caso del sólido, la diferencia de temperatura máxima es de $6 \text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{GHSV} = 5.000 \text{ h}^{-1}$, y aumenta hasta $29 \text{ }^\circ\text{C}$ para 50.000 h^{-1} . Los puntos más calientes corresponden a las zonas donde están las fuentes de calor, y las temperaturas más bajas a la entrada de los microcanales donde el consumo de calor es más importante. También se observa que las temperaturas del bloque son mucho mayores para $\text{GHSV} = 50.000 \text{ h}^{-1}$, a pesar de que F_Q es menor, ya que la cantidad de calor aportada en términos absolutos también es mucho mayor.

3.4 OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO, CO-PrOx

El último sistema considerado en esta tesis corresponde a la reacción de oxidación preferencial de CO, CO-PrOx, con diversos catalizadores (Au/CeFe, CeCu y Au/CeCu). Esta parte del trabajo se ha llevado a cabo en colaboración con el grupo del Prof. José Antonio Odriozola, de la Universidad de Sevilla, que se ha ocupado del programa experimental que ha proporcionado los datos con los que se han elaborado los modelos cinéticos que se recogen en el Anexo.

Hay que resaltar que el principal reto de los catalizadores para la reacción de CO-PrOx consiste en, por un lado, que la reacción ocurra a temperaturas relativamente bajas y, por otro lado, obtener una alta selectividad a la oxidación CO, ya que la reacción de oxidación de H₂ compite con esta última.



El estudio se inició adoptando un régimen isoterma para identificar las variables de proceso más importantes sin grandes costes computacionales. A continuación, se han realizado simulaciones en régimen no isoterma para valorar la importancia del control de la temperatura sobre la selectividad del proceso empleando un modelo físico de dos dominios, acoplando la reacción con la refrigeración. Se ha considerado una corriente modelo con una composición en CO, H₂, H₂O y CO₂ típica de un reformado que de forma previa a su alimentación a la pila de combustible requiera reducir el contenido en CO.

Se ha realizado el análisis de la influencia de las principales variables de operación: GHSV, carga de catalizador y relación O₂/CO en la alimentación. También se ha estudiado la influencia de la geometría y el tamaño del canal.

3.4.1 Influencia del catalizador

La Figura 32 recoge el contenido de CO alcanzado en la corriente de salida del reactor cuando se trata una alimentación con 10.000 h^{-1} de velocidad espacial y con una composición de 1 % CO, 69,5 % H_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , 2 % de O_2 y N_2 (balance). Tal como se puede observar los catalizadores estudiados logran oxidar el CO de la alimentación hasta alcanzar un valor mínimo a una temperatura dada que depende del catalizador. El catalizador Au/CeFe es activo a muy bajas temperaturas aunque es difícil obtener concentraciones de CO por debajo de 1000 ppmv, en las condiciones consideradas. Con los otros dos catalizadores, es posible alcanzar concentraciones de salida de CO muy bajas, hasta de 1-100 ppmv. El valor mínimo es el resultado del efecto opuesto que tiene la temperatura sobre la conversión de CO y en la selectividad del O_2 para producir CO_2 en lugar de H_2O . Por encima de un valor óptimo de la temperatura se favorece la oxidación de H_2 (Figura 32 C-D) por su mayor energía de activación comparada con la oxidación de CO, por lo que la concentración de CO a la salida del microcanal comienza a aumentar (Figura 32 A). El mínimo contenido de CO coincide con la temperatura a la cual se alcanza una conversión de O_2 cercana al 100 % (Figura 32 A-B).

Se observa que la incorporación de Au a la formulación $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ mejora la actividad catalítica porque las conversiones de O_2 y el CO son completas a $184\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el catalizador $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ se requieren $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 32 B-C). Sin embargo, para una temperatura de reacción dada, la conversión de H_2 es mayor para el catalizador con Au (Figura 32 D). Además, el incremento de la conversión de H_2 es mayor que la del CO dando como resultado una menor selectividad a la oxidación de CO para el caso de Au/ $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ comparando con $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$.

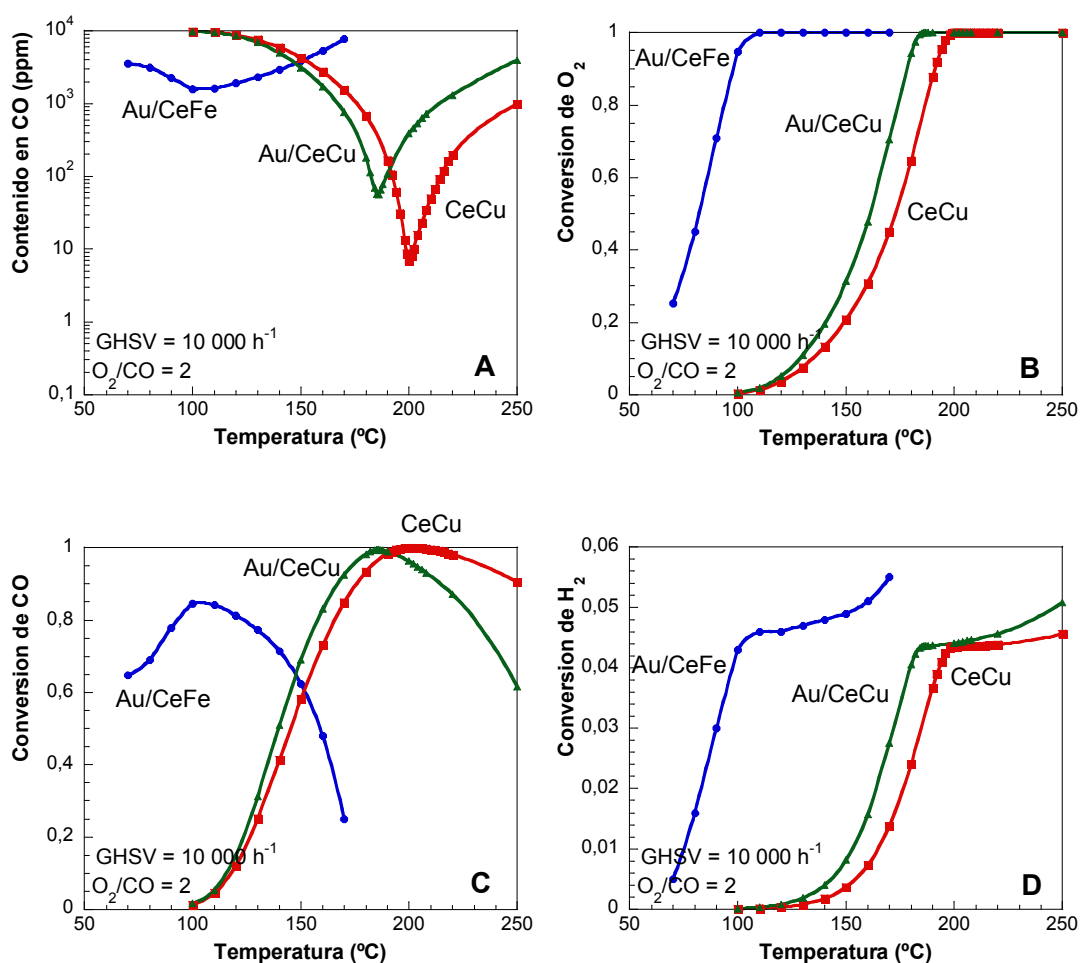


Figura 32. Evolución del contenido en CO (A), conversión de O₂ (B), CO (C), e H₂ (D) en función de la temperatura de reacción y del catalizador. Condiciones: GHSV = 10.000 h⁻¹, 1 % CO, O₂/CO= 2, y 1 mg catalizador/cm².

Tomando 100 ppm como límite de la concentración de CO, la ventana de temperaturas de operación se hace más estrecha y toma valores menores al incorporar oro al catalizador. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados experimentales [20]. El catalizador Au/CeFe no cumple las condiciones para obtener concentraciones de CO por debajo de 100 ppm, por lo que no se le considerará en el resto de este resumen de resultados.

3.4.2 Efecto de la carga de catalizador, la GHSV y la relación O₂/CO en la alimentación

En las Figura 33-Figura 35 se muestra la influencia de la carga de catalizador, la velocidad espacial y la relación O₂/CO (λ) en el contenido de CO mínimo en la corriente de salida y la temperatura de reacción a la que se alcanza.

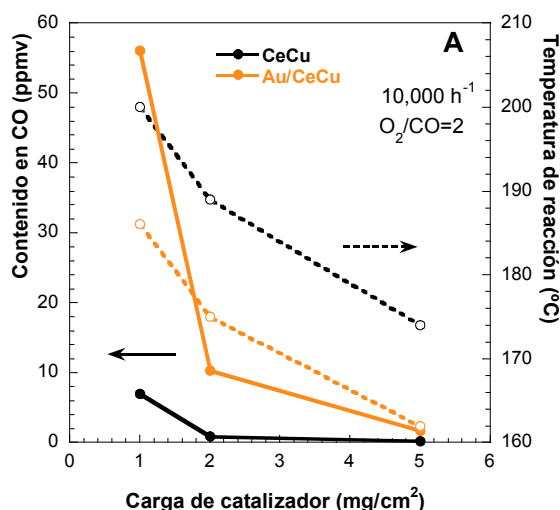


Figura 33. Influencia de la carga de catalizador en el contenido mínimo de CO y la temperatura de reacción.

Tal y como cabía esperar, el contenido en CO a la salida del canal disminuye a medida que aumenta la carga de catalizador. La temperatura a la cual se alcanza el mínimo contenido de CO disminuye de la misma manera (Figura 33). Respecto al catalizador de oro, donde una carga de 1 mg/cm² permite una reducción relativamente modesta de la concentración de CO hasta 55 ppm, el incremento de la carga hasta 2 y 5 mg/cm² disminuye el contenido final de CO a unos valores muy interesantes desde el punto de vista práctico de 10 ppm (175 °C) y 1,7 ppm (162 °C), respectivamente. El microrreactor recubierto con CuO_x-CeO₂ (5 mg/cm²) es capaz de mantener una concentración mínima de CO a la salida por debajo de 10 ppm para valores de GHSV tan altas como 50.000 h⁻¹ (Figura 34). Es más, esto se logra a temperaturas de reacción no superiores a 200 °C. Para el caso del catalizador de oro (5 mg/cm²), para GHSV de 50.000 h⁻¹ el contenido en CO bajo una temperatura de reacción óptima (186 °C) disminuye hasta 57 ppm, un valor que

puede ser tolerado por los ánodos de una pila PEMFC hecha de una aleación Pt-Ru [21], lo que representa un ejemplo claro del beneficio de utilizar microrreactores para el pleno aprovechamiento de la actividad intrínseca del catalizador.

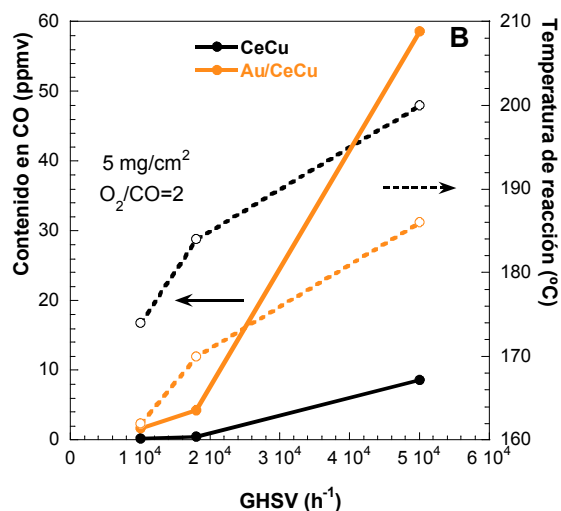


Figura 34. Influencia de la velocidad espacial en el contenido mínimo de CO y la temperatura de reacción.

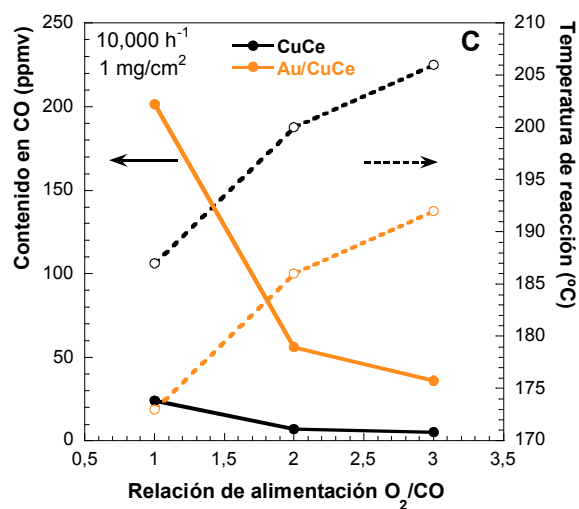


Figura 35. Influencia de la relación O_2/CO en el contenido mínimo de CO y la temperatura de reacción.

Para estudiar la influencia de la concentración de O_2 empleada ha sido necesario reajustar el contenido en H_2 . Las concentraciones de H_2 son 74,2 vol. % para $\lambda = 1$, 69,5 vol. % para $\lambda = 2$, y 64,7 vol. % para $\lambda = 3$. De acuerdo a la Figura 35 el contenido de CO disminuye a medida que el exceso de O_2 aumenta en la corriente de alimentación con respecto al valor estequiométrico. El cambio es más significativo al pasar desde $\lambda = 1$ a 2. Un aumento adicional de λ hasta 3 conduce a un contenido final de CO por debajo de 40 ppm para los dos casos. Sin embargo, es difícil que esta reducción adicional compense la pérdida de H_2 , cuya conversión aumenta desde 4,4 % a 7,7 %.

Otro aspecto importante de la influencia del exceso de O_2 es que para alcanzar la concentración mínima de CO se requieren cada vez mayores temperaturas. Teniendo en cuenta que la concentración de CO mínima corresponde a una conversión de O_2 del 100%, este efecto se puede atribuir al incremento en la concentración de O_2 que debe ser consumida.

3.4.3 Efecto del tamaño y la forma del microcanal

Para valorar la importancia de la geometría del canal, los modelos físicos empleados son el de sección cuadrada y el de rendija, y como novedad, se ha incorporado el modelo de sección semicircular, que representa a los canales fabricados mediante ataque químico, tal como se han descrito al inicio de este capítulo. Las dimensiones de las diferentes geometrías mencionadas se han resumido en el Anexo.

En lo que se refiere al efecto de la forma del microcanal, para el caso del catalizador de CuO_x - CeO_2 , se han comparado un microcanal de sección cuadrada y una microrrendija manteniendo una dimensión característica de 0,7 mm para las dos geometrías. Para tener en cuenta las diferentes relaciones superficie/volumen las comparaciones se han realizado tomando como referencia la velocidad espacial másica WHSV (Figura 36 A). Se observa que el comportamiento de las dos geometrías es casi coincidente siempre que la dimensión característica se mantenga constante ya que prácticamente no hay perfiles radiales de concentración. Debe tenerse en

cuenta que las microrrendijas son mucho más fáciles de fabricar que los microcanales; por lo tanto, unos costes de fabricación más bajos pueden ser una ventaja frente a otras geometrías.

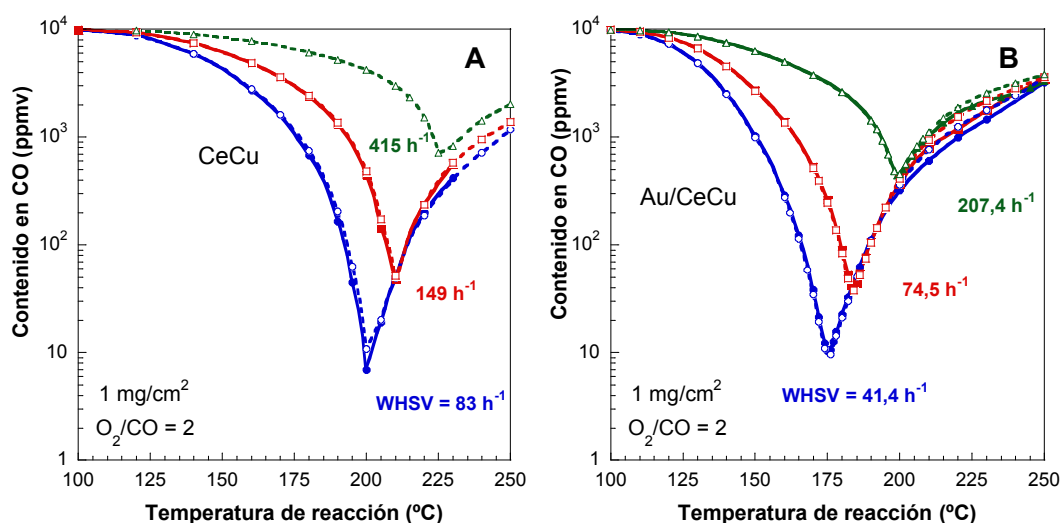


Figura 36. Comparación del comportamiento de los microcanales (símbolos sólidos) con el de las microrrendijas (símbolos huecos) para el catalizador CeCu (A); y comparación con un canal de sección semicircular (símbolos huecos) para el catalizador de Au/CuCe (B).

Para el caso del catalizador de Au/CuO_x-CeO₂, las comparaciones se han realizado para un microcanal de sección cuadrada con $d = 0,7$ mm y otro de sección semicircular con un radio de 0,6 mm (Figura 36 B). En este caso apenas se observan diferencias entre las dos geometrías debido a que las relaciones superficie/volumen son muy parecidas, siendo 5,7 mm⁻¹ para el microcanal cuadrado y 5,4 mm⁻¹ para el canal semicircular.

En cambio, si observamos la Figura 37 es evidente que el tamaño de la dimensión característica afecta al comportamiento del microrreactor para la eliminación de CO. En general, el contenido medio de CO a la salida del microcanal aumenta con d . Se ha incluido el resultado correspondiente al comportamiento del microcanal asumiendo un comportamiento de flujo pistón, es decir, con ausencia completa de perfiles de concentración radial (Figura 37 A). Se observa como la concentración mínima de CO para el régimen en flujo pistón es de solamente 2,2 ppm a una temperatura de 173 °C y WHSV de 41,4 h⁻¹. Estos resultados sugieren que se

podrían desarrollar perfiles de concentración a medida en que aumenta la dimensión característica, los cuales afectan negativamente a la velocidad de reacción de CO y al funcionamiento del reactor. Estos perfiles se muestran en la Figura 37 B.

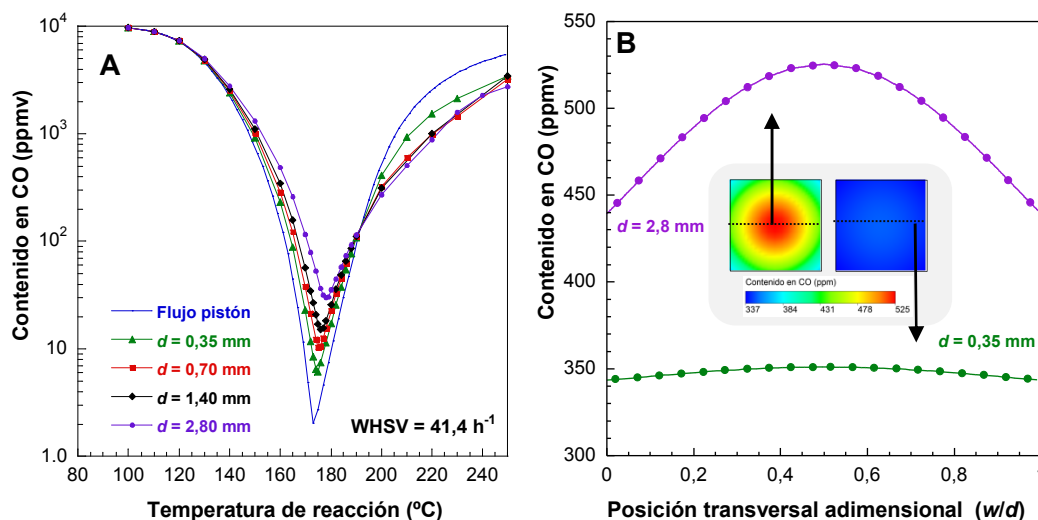


Figura 37. (A) Contenido en CO en función de la dimensión característica. (B) Perfil de concentraciones para canales de 0,35 y 2,8 mm en la sección central del canal. 2 mg Au/CuCe/cm², O₂/CO = 2.

La reacción de CO-PrOx es un proceso competitivo entre la oxidación CO y H₂. Es más, bajo condiciones de régimen laminar predominante en los microcanales, estas especies se difunden hacia las paredes del canal donde está depositado el catalizador y ocurre la reacción, por lo que el transporte de masa está controlado por la difusión molecular. En presencia de limitaciones de transporte más acusadas a medida que la dimensión característica se incrementa, cabe esperar que debido a su mayor difusividad, la oxidación de H₂ esté cada vez más favorecida respecto a la de CO, tal y como recogen los resultados de simulación.

3.4.4 Estabilidad y control de la temperatura de reacción

Las reacciones de oxidación, particularmente la de H_2 , son exotérmicas, por lo que el control de la temperatura de reacción mediante estrategias de refrigeración adecuadas es una cuestión de suma importancia para los procesos de CO-PrOx.

Para ello, se ha considerado un modelo físico de 2 microcanales de sección cuadrada de 0,7 mm. Por uno de ellos se alimenta la mezcla para la reacción de CO-PrOx y en paralelo, por el otro canal, el refrigerante. Para este estudio se han considerado dos tipos de refrigerantes, aire y una mezcla de un 40 vol. % de H_2 en N_2 que pretende emular de un modo simplificado el gas de rechazo del ánodo de una PEMFC.

La Figura 38 muestra la relación de caudales que es necesario manejar para lograr una temperatura óptima en la reacción de CO-PrOx si la corriente de refrigeración entra a 120 °C.

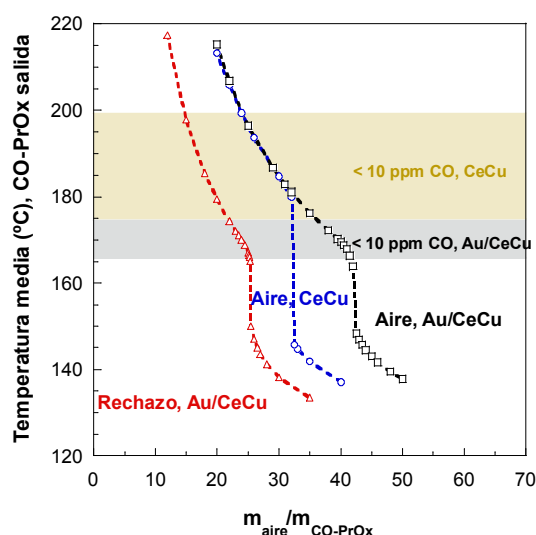


Figura 38. Evolución de la temperatura de salida del reactor en función del refrigerante y del catalizador utilizado

Así se requiere un caudal de entre 23 y 40 veces el de CO-PrOx. El hecho de que se requiera menos caudal refrigerando con el rechazo de la pila que con aire es debido a la mayor capacidad calorífica del H_2 , 1,7 kJ/(kg °C) comparado con la del aire, 1 kJ/(kg °C).

En la Figura 38 además se han indicado unas regiones coloreadas que representan las ventanas de operación que garantizan un contenido de CO menor de 10 ppm para los dos catalizadores. Para el caso del catalizador Au/CeCu, esta zona corresponde a entre 165 y 175 °C (gris). En cambio, para el catalizador de CeCu, esta zona corresponde a entre 175 y 200 °C (marrón) y es un poco más amplia. Se puede decir que el control de la relación de flujo es menos estricto en el caso del catalizador CeCu, lo cual es una ventaja. La anchura de esta zona depende de la temperatura de entrada del refrigerante. En la siguiente Figura se observa este efecto con más detalle.

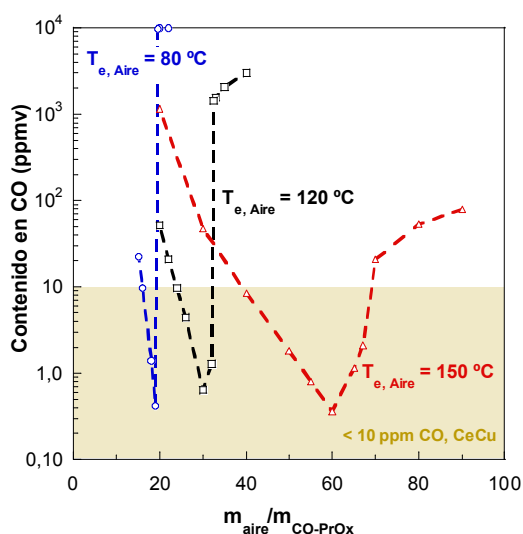


Figura 39. Efecto de la temperatura de entrada de la corriente de refrigeración en el contenido en CO para el catalizador CeCu.

Para cada temperatura de entrada existe una relación de caudales que permite obtener una temperatura de salida cercana al valor deseado. Obviamente, esta relación de caudales aumenta con la temperatura del aire alimentado. Sin embargo, al utilizar temperaturas de aire relativamente bajas (80 °C) existe el riesgo de que si se produce un pequeño incremento de caudal del aire se apague la reacción de CO-PrOx, aumentando de esta manera el contenido en CO de la corriente de salida. Por este motivo es recomendable utilizar una temperatura del aire

cercana al valor óptimo. Este hecho tiene la desventaja de que se requieren altos caudales de aire, entre 30 y 60 veces mayores al de la corriente de CO-PrOx.

En cuanto a la influencia de la dimensión característica, en la Figura 40 A se observa como para la mayor dimensión característica (2,8 mm) el caudal de refrigerante necesario es sensiblemente mayor que para el resto de valores de d . Además, el microcanal de 2,8 mm no es capaz de alcanzar un contenido de CO menor de 10 ppm.

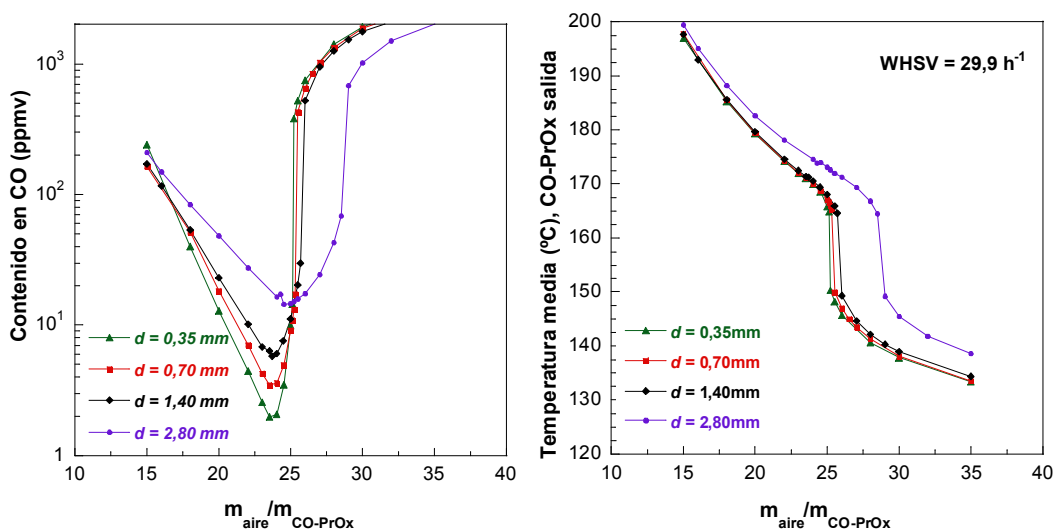


Figura 40. Efecto de la dimensión característica en: (A) la evolución del contenido en CO y (B) la temperatura media de salida de CO-PrOx (B). Condiciones: $\text{WHSV} = 29,9 \text{ h}^{-1}$, 5 mg/cm^2 , $\text{Au/CuO}_x\text{-CeO}_2$.

Se observa que con el canal de 2,8 mm el caudal de refrigerante debe ser mucho mayor para obtener las mismas temperaturas de CO-PrOx a la salida (Figura 40 B). Este hecho demuestra la menor eficacia en la transmisión de calor a medida que aumentamos la dimensión característica.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Arzamendi, I. Uriz, A. Navajas, P.M. Diéguez, L.M. Gandía, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, A CFD study on the effect of the characteristic dimension of catalytic wall microreactors, *AIChE Journal*, 58 (2012) 2785-2797.
- [2] J.M. Fernández-Oro, *Técnicas numéricas en ingeniería de fluidos: Introducción a la dinámica de fluidos computacional (CFD) por el método de volúmenes finitos*, Reverté, Barcelona, 2012.
- [3] M. Wang, X. Lan, Z. Li, Analyses of gas flows in micro- and nanochannels, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51 (2008) 3630-3641.
- [4] M.M.A. Bhutta, N. Hayat, M.H. Bashir, A.R. Khan, K.N. Ahmad, S. Khan, CFD applications in various heat exchangers design: A review, *Applied Thermal Engineering*, 32 (2012) 1-12.
- [5] A.R. Paschedag, *Computational Fluid Dynamics, en: Ullmann's Modeling and Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pp. 354-357.
- [6] E. Lopez, A. Irigoyen, T. Trifonov, A. Rodriguez, J. Llorca, A million-channel reformer on a fingertip: Moving down the scale in hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3472-3479.
- [7] G. Arzamendi, P.M. Diéguez, M. Montes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: A CFD simulation study, *Catalysis Today*, 143 (2009) 25-31.
- [8] A.M.D. Groote, G.F. Froment, Reactor modeling and simulations in synthesis gas production, *Reviews in Chemical Engineering*, 11 (1995) 145-183.
- [9] J.R. Rostrup-Nielsen, Catalytic Steam Reforming, en: *Catalysis-Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 51.
- [10] S.T. Kolaczowski, S. Serbetcioglu, Development of combustion catalysts for monolith reactors: a consideration of transport limitations, *Applied of Catalysis A: General*, 138 (1996) 199-214.
- [11] G. Arzamendi, P.M. Diéguez, M. Montes, J.A. Odriozola, E. Falabella Sousa-Aguilar, L.M. Gandía, Methane steam reforming in a microchannel reactor for GTL intensification: a computational fluid dynamics simulation study, *Chemical Engineering Journal*, 154 (2009) 168-173.

- [12] A. Kölbl, P. Pfeifer, K. Schubert, M. Fichtner, M.A. Liauw, G. Emig, Examination of external mass transport in a microchannel reactor by pressure variation, *Chemical Engineering & Technology*, 27 (2004) 671-675.
- [13] S. Walter, S. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw, Mass transfer limitations in microchannel reactors, *Catalysis Today*, 110 (2005) 15-25.
- [14] M. Zafir, A. Gavrilidis., Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 3947-3960.
- [15] A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Microstructured catalytic reactors, *Advances in Catalysis*, 53 (2010) 47-122.
- [16] E. Rebrov, J.C. Schouten, M.H.J.M. de Croon, Single-phase fluid flow distribution and heat transfer in microstructured reactors, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 1374-1393.
- [17] K. Shah, R.S. Besser, Key issues in the microchemical systems-based methanol fuel processor: Energy density, thermal integration, and heat loss mechanisms, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 177-193.
- [18] K. Shah, R.S. Besser, Understanding thermal integration issues and heat loss pathways in a planar microscale fuel processor: Demonstration of an integrated silicon microreactor-based methanol steam reformer, *Chemical Engineering Journal*, 135S (2008) S46-S56.
- [19] C. Cao, Y. Wang, Holladay J.D., E.O. Jones, D.R. Palo, Design of micro-scale fuel processors assisted by numerical modeling, *AIChE Journal*, 51 (2005) 982-988.
- [20] E.-Y. Ko, E.D. Park, K.W.Seo, H.C. Lee, D. Lee, S. Kim, A comparative study of catalysts for the preferential oxidation in excess hydrogen, *Catalysis Today*, 116 (2006) 377-383.
- [21] G. Kolb, *Fuel Processing for fuel cells*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

4



Conclusiones

CONCLUSIONES

En esta tesis se han desarrollado varios modelos de CFD en tres dimensiones y estado estacionario con el fin de describir el comportamiento de microrreactores catalíticos en el ámbito del procesado de combustibles. En concreto, el estudio se ha centrado en la obtención de hidrógeno por reformado con vapor de agua de metano, metanol y etanol. También se ha considerado una de las tecnologías más adecuadas para la reducción del contenido de CO en la corriente de H_2 en aplicaciones móviles y portátiles: la oxidación preferencial de CO (CO-PrOx).

El modelado y simulación de microrreactores catalíticos es un buen ejemplo de problema del tipo multiescala, en el que conviven muy diversas escalas de tiempo y dimensiones características. La consideración simultánea de las diferentes escalas requiere de un enorme esfuerzo computacional que no resulta práctico. Es más eficaz, siempre que sea posible, abordar las escalas por separado en función del objetivo concreto de la etapa del proceso de diseño del reactor en la que nos encontremos. Desde el punto de vista de las dimensiones, en nuestro caso se puede hablar básicamente de tres escalas: el espesor de la capa catalítica con la que se recubren las paredes internas del reactor; el microconducto, ya sea microcanal, microrrendija u otra geometría que constituye la unidad repetitiva elemental que caracteriza al microrreactor; por último, el propio dispositivo o bloque de unidades características (bloque de microcanales, etc.). Este trabajo es pionero dentro del grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo, y le ha correspondido sentar las bases del modelado CFD de microrreactores de pared catalítica. Por este motivo, las dimensiones consideradas han sido las dos últimas. La escala correspondiente al espesor de la capa catalítica acarrea unas complicaciones que son difíciles de abordar en primera instancia. Por otro lado, esa dimensión es lo suficientemente pequeña (pocas decenas de micras) como para poder suponer en primera aproximación que no existen limitaciones al transporte de materia o calor en la capa catalítica, es decir, que el factor de eficacia es 1. El modelado y simulación del proceso al nivel de la capa catalítica se considera como una de las líneas prioritarias para la continuación y extensión de este trabajo.

La escala que corresponde a la dimensión característica del microconducto se ha traducido en una serie de modelos constituidos por entre 1 y 4 microcanales o microrrendijas dispuestos según diferentes arreglos de flujo (muy frecuentemente en paralelo). Estos modelos se han mostrado muy útiles para realizar estudios paramétricos sobre la influencia de las principales variables de operación: temperatura, velocidad espacial, carga de catalizador, composición de la alimentación, así como la propia dimensión característica (tamaño del microconducto) y su geometría.

La escala correspondiente al bloque de microconductos ha llevado al desarrollo de modelos constituidos por hasta 100 microcanales y 10 microrrendijas. Una de las principales conclusiones que se han podido extraer es que los modelos de un microcanal son representativos del conjunto del microrreactor. Así se ha podido deducir de un estudio sobre la influencia de la geometría de la cámara de acceso del fluido al bloque de microconductos. Además, el estudio ha permitido establecer una serie de pautas de diseño de las cámaras para lograr una distribución de flujo homogénea, que se pueden resumir en la selección de un valor adecuado de un parámetro característico: el ángulo de expansión. Los modelos a escala de microrreactor han permitido abordar otra cuestión clave, las pérdidas de calor, que se convierten en un problema de primer orden en este tipo de dispositivos por representar una fracción muy elevada de la energía total implicada en el proceso.

A continuación se resumen más detalladamente las principales conclusiones obtenidas en las diferentes cuestiones abordadas en esta tesis.

- Reformado de etanol sobre catalizador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$. Dada la complejidad del esquema de reacciones en el que el etanol sufre procesos competitivos, algunos de los cuales favorecen y otros perjudican la producción de H_2 , se ha encontrado que la temperatura y, por tanto, la energía aportada al reactor juegan un papel clave. Las principales dificultades vienen ocasionadas por la reacción de descomposición del etanol, mientras que el H_2 , con el catalizador considerado, resulta fundamentalmente por reformado del

acetaldehído que se produce de la deshidrogenación del alcohol. Como la energía de activación de la reacción de descomposición es la más alta, el empleo de temperaturas elevadas para aumentar la conversión del alcohol conduce a bajas selectividades y rendimientos a H_2 . Los microrreactores de pared catalítica ofrecen la posibilidad de ajustar las variables de operación, especialmente la temperatura, a unos valores que permiten hacer máximo el rendimiento a H_2 , minimizando la concentración de CO en la corriente de reformado. Si se necesitan procesar caudales elevados de alimentación, el aumento del aporte de calor para aumentar la velocidad de la reacción no es conveniente ya que conlleva un aumento de la temperatura que perjudica la selectividad. Como alternativa, es preferible aumentar la carga de catalizador.

- Reformado de metano sobre catalizador de Ni. A diferencia del caso anterior, esta reacción no presenta especiales problemas de selectividad. El producto se caracteriza por la relación H_2/CO , que termina estando gobernada por el equilibrio de la reacción de WGS sobre el que influyen fundamentalmente la temperatura y la relación H_2O/CH_4 de la alimentación. Así, resulta más complicado obtener relaciones H_2/CO bajas que altas, estando el límite teórico inferior en un valor de 3. En esta tesis, esta reacción ha servido para poner en evidencia la influencia que puede llegar a tener tanto la dimensión característica como la geometría del microconducto (canal o rendija) en el comportamiento del microrreactor. En todos los casos analizados, la conversión de metano mejora a medida que disminuye la dimensión característica, particularmente al operar con altas velocidades espaciales. De hecho, se ha encontrado que basta con que la dimensión característica se aleje ligeramente del rango milimétrico (2,8 mm) para que las limitaciones al transporte de materia y calor entre la pared catalítica y el seno del fluido comiencen a manifestarse mediante perfiles de concentración y temperatura que perjudican el funcionamiento del microrreactor. Por el contrario, al disminuir la dimensión característica, aumenta la relación área/volumen y, al encontrarse el catalizador en la superficie de las paredes internas, mejora el contacto y con ello la

conversión del metano. El hecho de que las microrrendijas solo posean una dimensión en el rango milimétrico perjudica su funcionamiento en comparación con los microcanales de sección cuadrada.

- Reformado de metanol sobre catalizador de Pd/ZnO. Este estudio se ha realizado a escala de bloque de microcanales y microrrendijas. Se han planteado diferentes diseños de la cámara que da acceso a la corriente de la alimentación desde la tubería que la transporta hasta el haz de microconductos. Se ha encontrado que los diseños más adecuados se caracterizan por bajos ángulos de expansión que proporcionan una distribución homogénea del fluido en los microconductos. Por otro lado, valores altos del ángulo de expansión dan lugar a una mala distribución del flujo ya que se genera un flujo en chorro que incide sobre un reducido número de conductos situados frente al tubo que transporta la alimentación. Así, el tiempo de residencia del fluido es menor en los microconductos centrales que en los de la periferia, lo que se traduce en diferencias en la conversión de metanol alcanzada a la salida, así como en el rendimiento de hidrógeno obtenido. Este efecto mucho más acusado en caso de las microrrendijas debido a que la fracción de volumen del reactor expuesto al flujo en chorro es significativamente mayor que con los microcanales.

Este sistema también se ha empleado para estudiar la influencia de las pérdidas de calor en los microrreactores. Las simulaciones han puesto en evidencia que las pérdidas de calor pueden ser críticas en las condiciones de operación de los microrreactores, particularmente a bajas velocidades espaciales. En ausencia de aislamiento térmico adecuado, las pérdidas pueden alcanzar un 80-90% de la energía aportada lo que se puede traducir en una eficiencia energética muy baja.

- CO-PrOx sobre catalizadores de Au/CeFe, CeCu y Au/CeCu. Se ha concluido que existe una ventana de condiciones de operación para cada catalizador que permiten reducir de forma adecuada el contenido de CO de la corriente de reformado. Debido a los

efectos contrapuestos de la temperatura en la actividad y la selectividad, existe una temperatura óptima a la que el contenido de CO en la corriente de salida es mínimo. La pérdida de selectividad surge de la reacción de oxidación del hidrógeno a agua, que además de consumir el reactivo necesario para la oxidación del CO da lugar a una pérdida de combustible en la corriente de reformado. Cabe destacar que la existencia de este óptimo fue predicho por las simulaciones y ha podido ser verificado experimentalmente con posterioridad. Cerca de las condiciones de operación óptimas, la temperatura de CO-PrOx depende fuertemente de la relación de caudales entre el la corriente de reformado y la del refrigerante, así como de la temperatura de entrada de este último. Más aún, la relación entre caudales de alimentación es menor a medida en que la temperatura de entrada del refrigerante se acerca a la temperatura óptima de operación, pero la ventana de temperaturas de operación se estrecha considerablemente. Esto complica notablemente el control de la temperatura; sin embargo, los microrreactores presentan grandes ventajas en estas condiciones ya que permiten operar en condiciones prácticamente isotermas.

El comportamiento de los diferentes tipos de geometrías analizados (microcanales de sección cuadrada y semicircular, y microrrendijas) es muy similar siempre que la dimensión característica sea la misma. Sin embargo, un incremento en la dimensión característica conlleva un aumento significativo en la concentración de CO a la salida del microcanal. Al aumentar el tamaño del canal, aumenta también la distancia de difusión de los reactivos desde el seno del fluido hasta las paredes del canal. La alta difusividad del H₂, permite que este reactivo se transporte más rápidamente hasta el catalizador que el CO, resultando en una pérdida de selectividad a CO.

El estudio de CO-PrOx se ha realizado considerando la presencia de CO₂ y H₂O en la alimentación. Estos compuestos suelen ser problemáticos para el funcionamiento de los catalizadores, por lo que los resultados obtenidos tienen relevancia desde el punto de vista aplicado.

CFD es una herramienta muy útil para el modelado y simulación de los equipos de proceso. También resulta ser una herramienta muy útil para ayudar a la comprensión del comportamiento del sistema físico objeto de estudio. Sin embargo, es importante tener en cuenta que CFD no puede de ningún modo reemplazar la experimentación. Es más, los resultados proporcionados por CFD son relevantes cuando el modelo empleado ha sido validado con resultados experimentales de alta calidad.

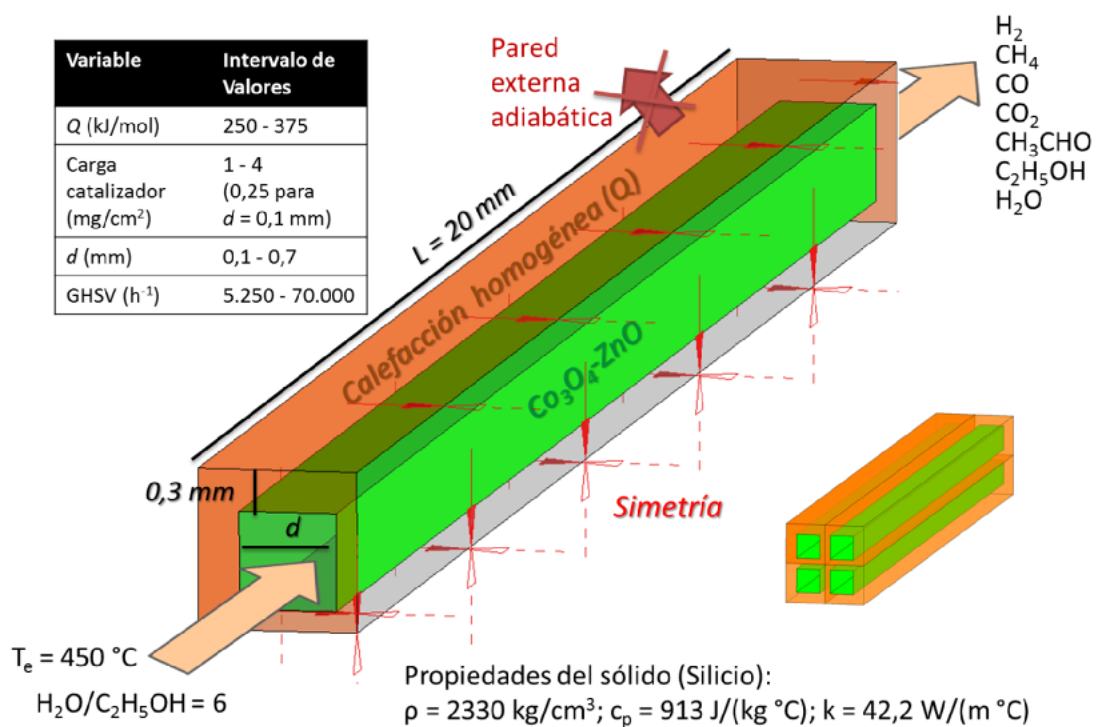


Anexo

ÍNDICE

1	REFORMADO DE ETANOL.....	215
2	REFORMADO DE METANO	217
3	REFORMADO DE METANOL	219
4	CO-PrOx.....	221

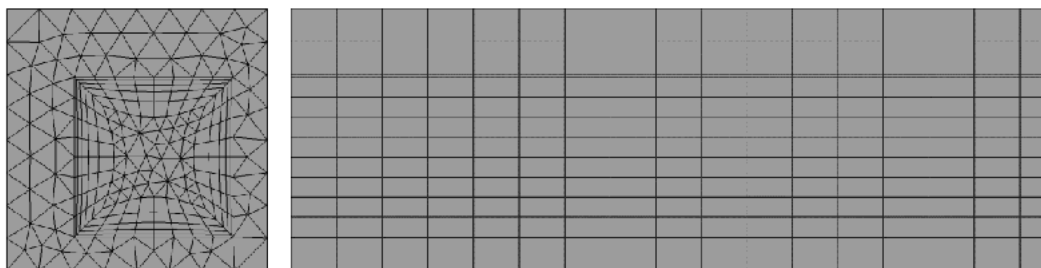
1 REFORMADO DE ETANOL



i	Reacción	Expresión cinética	k_i^{ref} (mol/(m ³ min bar ^x))	E_i (kJ/mol)	$\Delta H_{723 K}^\circ$ (kJ/mol)
1	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$	$r_i = k_i \cdot P_{C_2H_5OH}$	$2,1 \cdot 10^4$ (x=1)	70	71,0
2	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$	$r_i = k_i \cdot P_{C_2H_5OH}$	$2,0 \cdot 10^3$ (x=1)	130	52,9
3	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$r_i = k_i \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{1}{K_{WGS}} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \right)$	$1,9 \cdot 10^4$ (x=2)	70	-34,5
4	$CH_3CHO + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 5H_2$	$r_i = k_i \cdot P_{C_2H_5OH} \cdot P_{H_2O}^3$	$2,0 \cdot 10^5$ (x=4)	98	127,4

$$*k_i = k_i^{ref} \exp\left(\frac{-E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right), T^{ref} = 773K; K_{WGS} = \exp\left(\frac{45778}{T} - 433\right)$$

Malla no estructurada

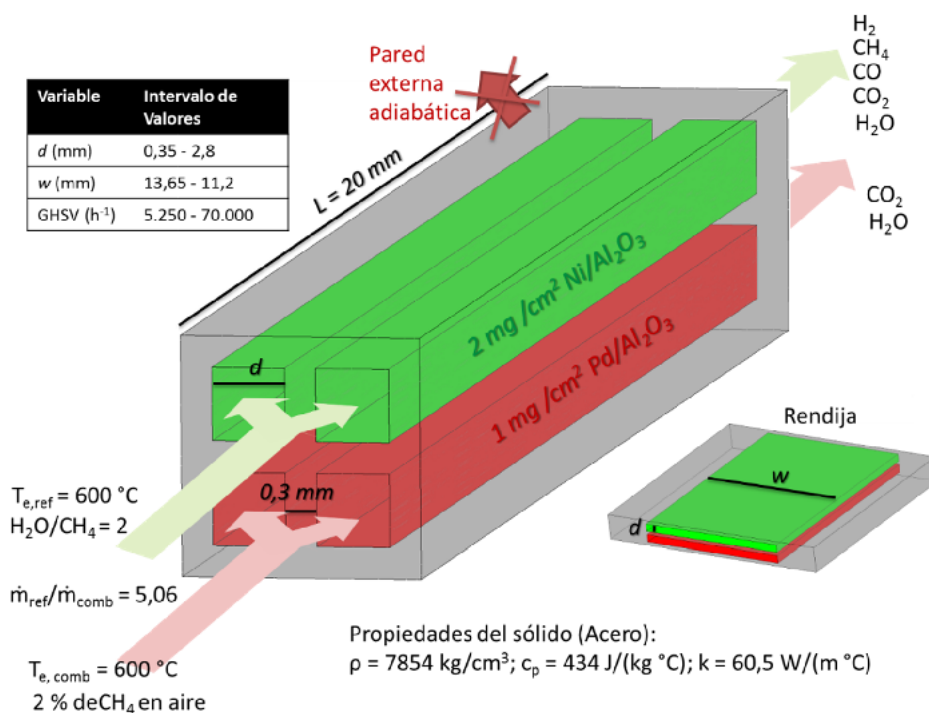


≈ 40.000 elementos

Parámetros de cálculo

Método de resolución numérica	<i>Upwind Differencing Scheme</i>
Escala de tiempo	0,01
Valor residual	$<10^{-5}$

2 REFORMADO DE METANO

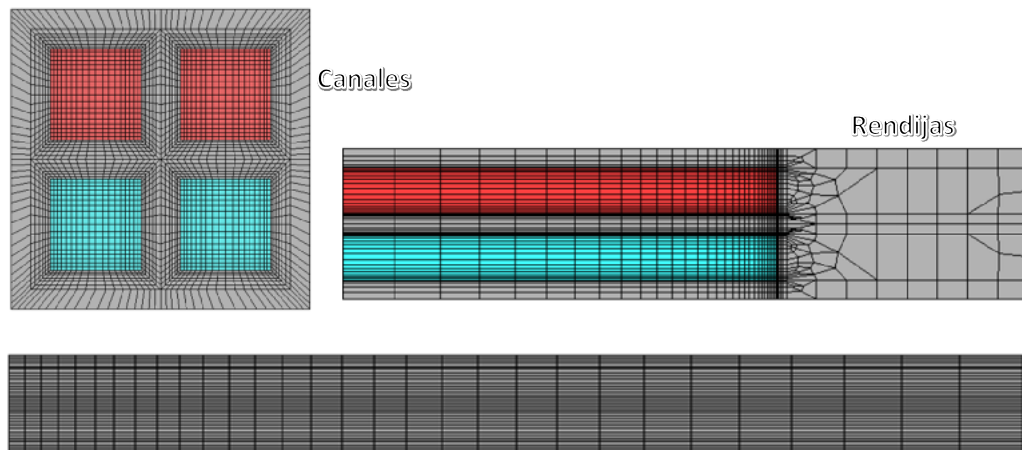


i	Reacción	Expresión cinética	k_i^{ref} ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s atm}^x)$)	E_i (kJ/mol)	$\Delta H_{873 K}^\circ$ (kJ/mol)
Reformado de metano con vapor de agua					
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$r_i = k_i \cdot P_{\text{CH}_4} / (1 + 0,5 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} + 20 \cdot P_{\text{CO}})$	$3,096 \cdot 10^4$ ($x=1$)	15,6	206,2
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$r_i = k_i \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_{WGS}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \right)$	822 ($x=2$)	47,4	-41,2
Combustión de metano					
1c	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_i = k_i \cdot y_{\text{CH}_4}$	$2,84 \cdot 10^8$ ($x=0$)	131	-802,9

$$k_i = k_i^{ref} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right);$$

$$K_{WGS} = \exp\left(\frac{56935}{T} + 1077 \ln T + 544 \cdot 10^{-4} T - 1125 \cdot 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13148\right)$$

Malla estructurada



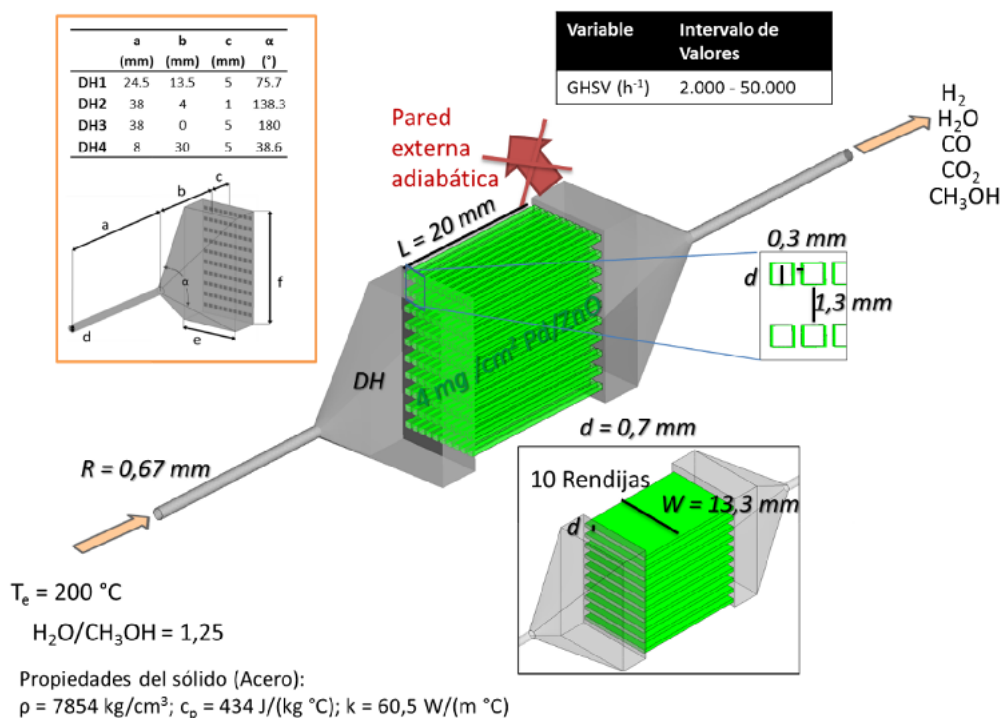
$\approx 100.000 - 150.000$ elementos

Parámetros de cálculo

Método de resolución numérica	<i>Upwind Differencing Scheme</i>
Escala de tiempo	0,01
Valor residual	$<10^{-5}$

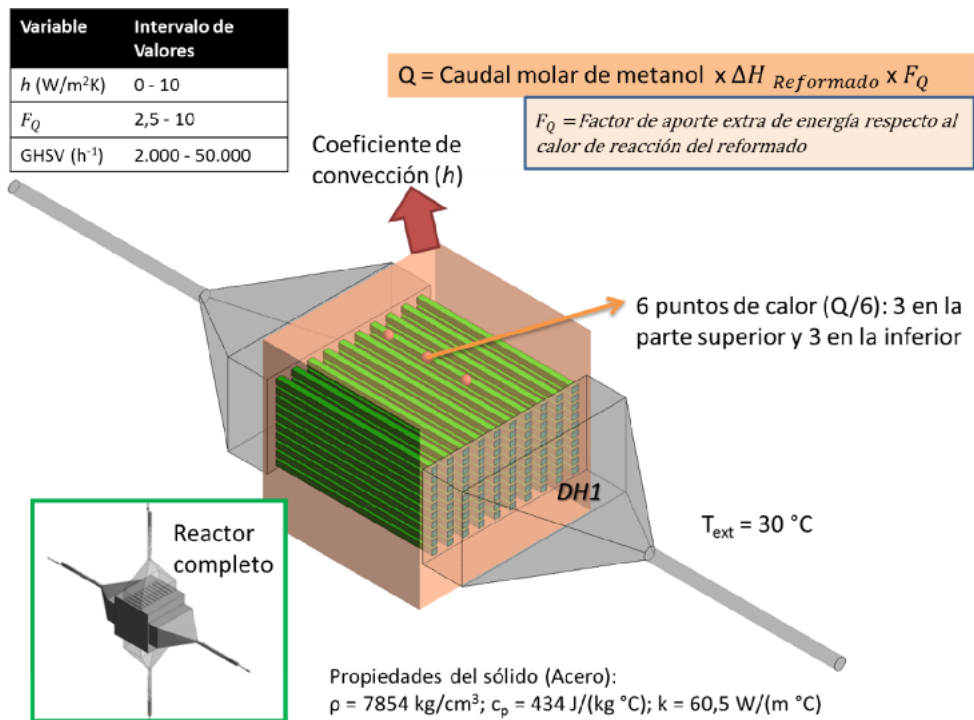
3 REFORMADO DE METANOL

Simulaciones en régimen isoterma



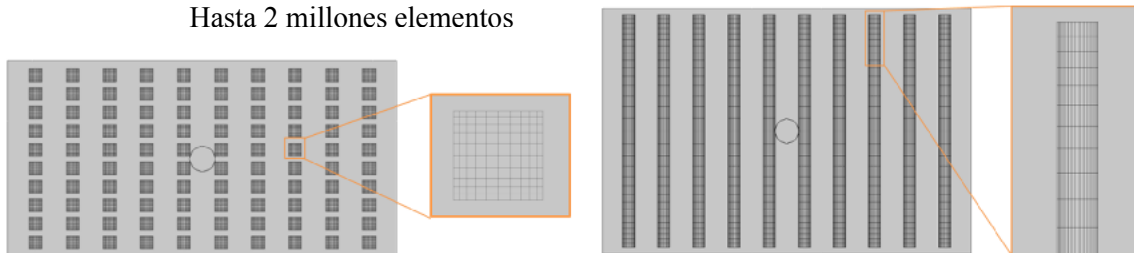
i	Reacción	Expresión cinética	k_i^{ref} (mol/(m ³ min bar ^x))	E_i (kJ/mol)	$\Delta H_{723\text{ K}}^\circ$ (kJ/mol)
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	$r_i = k_i \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})$	$2,1 \cdot 10^4$ (x=1)	112,2	59,6
2	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$r_i = k_i \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2$	$2,0 \cdot 10^3$ (x=1)	155,5	98,6
3	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$r_i = k_i \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{K_{\text{WGS}}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \right)$	$1,9 \cdot 10^4$ (x=2)	48,7	-39,0

Simulaciones en régimen no isotermo



Malla

Hasta 2 millones elementos



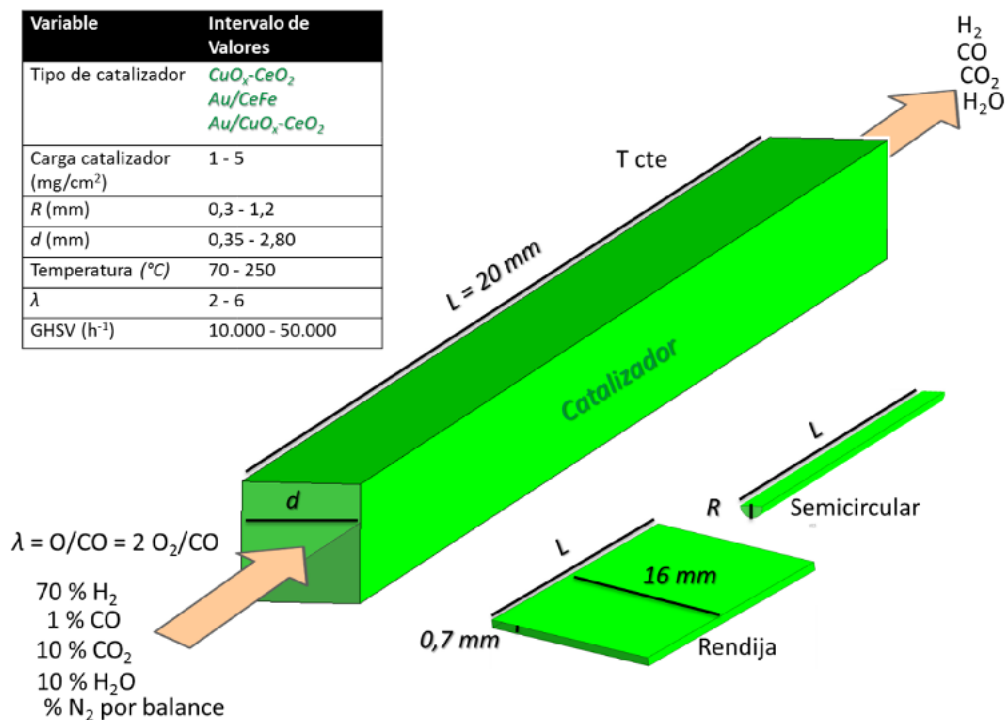
Parámetros de cálculo

Método de resolución numérica	<i>Upwind Differencing Scheme</i>
Escala de tiempo	2
Valor residual	$5 \cdot 10^{-7}$

4 CO-PrOx

Simulaciones en régimen isoterma

Variable	Intervalo de Valores
Tipo de catalizador	$\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$ Au/CeFe $\text{Au/CuO}_x\text{-CeO}_2$
Carga catalizador (mg/cm ²)	1 - 5
R (mm)	0,3 - 1,2
d (mm)	0,35 - 2,80
Temperatura (°C)	70 - 250
λ	2 - 6
GHSV (h ⁻¹)	10.000 - 50.000



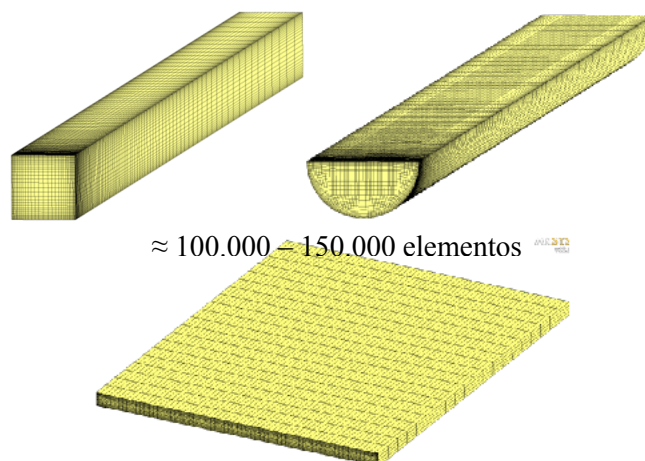
i	Reacción	Expresión cinética	$\Delta H^\circ_{373\text{ K}}$ (kJ/mol)
CO	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$r_i = \frac{k_i \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5})^a}$	-283
H ₂	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$r_i = k_i \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}$	-242
R-WGS	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$r_i = k_i \cdot (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} - K_{\text{WGS}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})$	-41,4

$$k_i = k_i^{\text{ref}} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right); K_i = K_i^{\text{ref}} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right);$$

$$K_{\text{WGS}} = \exp\left(\frac{56935}{T} + 1077 \ln T + 544 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1125 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13148\right)$$

Parámetro	Catalizador Au/CeFe	Catalizador CeCu	Catalizador Au/CeCu
k_{CO}^{ref} [mol/(s·g _{cat} ·atm ^{1,5})]	0,194	4,15	4,15
$E_{A, CO}$ [kJ/mol]	50,0	36,9	30,0
K_{CO}^{ref} [atm ⁻¹]	48,1	8,7	-
$(-\Delta H)_{CO}$ [kJ/mol]	6,7	11,0	-
$K_{CO_2}^{ref}$ [atm ⁻¹]	26,4	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
$(-\Delta H)_{CO_2}$ [kJ/mol]	26,0	79,8	79,8
$K_{O_2}^{ref}$ [atm ⁻¹]	-	219,0	145,1
$(-\Delta H)_{O_2}$ [kJ/mol]	-	1,7	0,3
$k_{H_2}^{ref}$ [mol/(s·g _{cat} ·atm ^{1,5})]	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
E_{A, H_2} [kJ/mol]	66,9	110,0	110,1
k_{R-WGS}^{ref} [mol/(s·g _{cat} ·atm ²)]	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$
$E_{A, R-WGS}$ [kJ/mol]	96,6	36,9	36,9
a	1	2	2

Mallas



Parámetros de cálculo

Método de resolución numérica	<i>Upwind Differencing Scheme</i>
Escala de tiempo	1
Valor residual	10^{-7}

Simulaciones en régimen no isotermo

